

Verfahren zur Untersuchung und Sanierung
chloridgeschädigter Stahlbetonbauteile

Forschungsvorhaben aus Mitteln des Ministers für Landes-
und Stadtentwicklung des Landes Nordrhein-Westfalen
A.Z.: V B 1 - 72.02 - Nr. 155/81

Abschlußbericht

vorgelegt

von

o.Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. K. Kordina

Dr.-Ing. A. Lämmke

B I B L I O T H E K
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
der Technischen Universität Braunschweig
Beethovenstraße 52
D-3300 Braunschweig

Braunschweig, Juli 1983

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Bestimmungsverfahren für Chloride und deren Verteilung im Beton
 - 2.1 Probeentnahme und Vorbereitung
 - 2.1.1 Probeentnahme am Bauwerk
 - 2.1.2 Analysenvorbereitung
 - 2.1.3 Aufschlußverfahren
 - 2.2 Nachweis und Bestimmung von Chloriden
 - 2.2.1 Qualitative Nachweise
 - 2.2.2 Halbquantitative Bestimmung
 - 2.2.3 Quantitative Bestimmung
 - 2.3 Beurteilung
3. Adsorption von Chloriden
 - 3.1 Adsorptionsversuche
 - 3.2 Chloridbindung an Zement und Zementstein
4. Versuche zur Entfernung von Chloriden aus Betonoberflächen
 - 4.1 Herstellung von Probekörpern
 - 4.2 Kalkbehandlung und Untersuchung der Grenzzone
 - 4.2.1 Chloridgehalt des Versuchsbetons vor Versuchsdurchführung
 - 4.2.2 Kalkbehandlung und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge

- 4.2.3 Chloridgehalt des Betons nach Kalkbehandlung
- 4.2.4 Vergleich der Chloridgehalte im Kalk sowie im behandelten und unbehandelten Beton
- 4.3 Kalkbehandlung und Untersuchung des Betonquerschnittes
 - 4.3.1 Chloridgehalt des Kalkes
 - 4.3.2 Kalkbehandlung
 - 4.3.3 Chloridverteilung im Beton nach Kalkbehandlung
 - 4.3.4 Chloridverteilung im Beton vor Kalkbehandlung
- 4.4 Oberflächenbehandlung mit hydratisiertem Zement
 - 4.4.1 Behandlung mit hydratisiertem Zement und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge
 - 4.4.2 Chloridverteilung im Beton vor und nach Oberflächenbehandlung
- 5. Zusammenfassung
- 6. Anhang
 - Tabellen und graphische Darstellungen

1. Einleitung und Zielsetzung

Durch Einwirkung von Chloriden auf Stahlbetonbauteile ist in letzter Zeit eine zunehmende Schadenshäufigkeit infolge Korrosion der Bewehrung eingetreten. Bereits vor ca. 25 Jahren ergab sich eine erhöhte Schadenshäufigkeit durch chloridinduzierte Korrosion. Damals waren in erster Linie chloridhaltige Erhärtungsbeschleuniger für die Schäden verantwortlich. Ein generelles Verbot chloridhaltiger Erhärtungsbeschleuniger sowie eine strikte Reglementierung der höchstzulässigen Chloridgehalte in Zementen, Zuschlagstoffen und im Anmachwasser führten zunächst zu einer sicheren Beherrschung des Problems aus betontechnologischer Sicht. Die nunmehr erneut gehäuft auftretenden Schäden stehen mit nachträglicher Chloridaufnahme des Betons in Beziehung. Während einerseits bei der Betonherstellung streng begrenzte Höchstgehalte an Chloriden beachtet werden müssen, ergeben sich während des Nutzungszustandes teilweise unbeschränkte, sehr hohe Chloridzufuhren. Diese Chloridanreicherungen entstehen im Falle von Tausalzanwendungen sowie durch chloridhaltige Rauchgase nach Bränden mit PVC-Beteiligung. Im Bereich von Stahlbetonbauten, die dem Meerwasser ausgesetzt sind, traten Schäden im vergleichbaren Umfang bisher nicht ein, offenbar weil durch erhöhte Betonüberdeckung und besondere betontechnologische Maßnahmen zur Erzielung eines möglichst dichten Betons der zu erwartenden Beanspruchung von vornherein ausreichend Rechnung getragen wurde, allerdings unter gänzlich anderen Verhältnissen als bei Salzeinwirkungen auf Brückenbauwerke.

Die Konfrontation mit einer großen Anzahl von Chloridschäden macht es erforderlich, Überlegungen über geeignete Untersuchungs- und Sanierungsmaßnahmen anzustellen. Für die Beurteilung des Gefährdungsgrades sind zunächst geeignete analytische Methoden erforderlich, die den Chloridgehalt und insbesondere die Verteilung der Chloride im Beton exakt zu bestimmen gestatten. In engem Zusammenhang mit den möglichen

analytischen Verfahren steht die Entnahme- und Probenvorbereitungstechnik. Für die Beurteilung der Korrosionsgefährdung der Bewehrung sind die Erscheinungsform der Chloride, ihr Löslichkeitsgrad oder der Charakter der chemischen oder physikalisch-adsorptiven Bindung entscheidend.

Mit der Erkenntnis der Verteilung korrosionsfördernder Chloridmengen ergibt sich die Frage, wie die Korrosionsgefährdung bei betroffenen Bauwerken abgewendet werden kann. Dabei erscheinen Verfahren, Chloride im Beton nachträglich in korrosionschemisch inaktive, unlösliche Bindungsformen zu überführen, nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse wenig erfolgversprechend. Verschiedentlich wurde daher vorgeschlagen, Chloride aus Beton nachträglich zu entfernen. Hierfür sind Verfahren der Elektroosmose, der Wasserbehandlung und der Adsorption mit Kalk vorgeschlagen worden. Besonders die sogenannte Kalksanierung wird nach Brandfällen mit Beteiligung chloridhaltiger Rauchgase in größerem Umfange angewendet, ohne daß grundlegende Untersuchungen, die die Wirksamkeit des Verfahrens belegen, bekannt geworden sind.

Das vorliegende Forschungsvorhaben stellt sich zur Aufgabe, die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von Chloriden und deren Verteilung im Beton zu vergleichen und geeignete Verfahren herauszustellen. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit anderen Fachinstituten durchgeführt und durch eine Ringanalyse abgeschlossen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten haben inzwischen Eingang in die "Richtlinie zur Bestimmung der Chloridverteilung in Beton" des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton gefunden.

Zur Untersuchung der adsorptiven Bindung von Chloriden an Betonoberflächen mußte zunächst das Adsorptionsverhalten für verschiedene Adsorbentien gegenüber Chloriden in wäßriger Lösung untersucht werden.

Hierzu wurden Adsorptionskurven aufgestellt, wobei die Unterschiede zwischen physikalisch-adsorptiver Bindung und chemischer Bindung, besonders bei Zementen, zu beachten waren.

Abschließend sollten Versuche mit dem Ziel durchgeführt werden, die Änderung der Chloridkonzentration in Oberflächenzonen chloridhaltiger Betone nach Anwendung verschiedener Adsorptionsvarianten zu untersuchen. Dazu wurden Betonprobekörper mit definiertem Chloridgehalt hergestellt, an denen die Chloridverteilung im Normalzustand sowie nach Adsorptionsbehandlung festgestellt wurde. Gleichzeitig sollte eine Ermittlung der adsorptiv gebundenen Chloridmengen erfolgen. Aus einem Vergleich dieser Untersuchungsergebnisse war eine Aussage über die Wirksamkeit der Oberflächenbehandlung zu erwarten.

2. Bestimmungsverfahren für Chloride und deren Verteilung im Beton

Bei der Bestimmung von Chloriden im Beton und der Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse muß man sich darüber im klaren sein, daß Chloride im Beton in sehr unterschiedlicher Erscheinungsform vorliegen können. Der Gesamtchloridgehalt eines Betons ist in der Regel aus einem korrosionsfördernden Anteil und einem korrosionschemisch inaktiven Anteil zusammengesetzt. Die Grenzen zwischen diesen beiden Zuständen sind fließend.

Chloride können im Beton in unlöslicher Form vorliegen und diesen Zustand auch unter allen nutzungsbedingten Veränderungen des Bauwerks beibehalten. Hierzu gehören gebundene Chloranteile in Zuschlagstoffen wie Apatiten, die nach allen bisherigen Kenntnissen nicht in der Lage sind, im Beton in lösliche Form überzugehen und sich an Korrosionsvorgängen zu beteiligen.

Zu den inaktiven Chloridträgern gehören aber auch Verbindungen wie das Friedelsche Salz, das nur in bestimmten pH-Gebieten beständig ist und zudem eine deutliche, wenn auch begrenzte Löslichkeit besitzt. Derartige Verbindungen können während des Gebrauchszustandes eines Betonbauwerks durch Veränderung der Zustandsbedingungen aus dem unlöslichen Anteil der Chloride in den löslichen Gehalt übergehen.

Die dritte Gruppe der chloridhaltigen Substanzen im Beton ist die umfangreiche Klasse der hoch wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalichloride, die als Tausalzbestandteile, früher auch als Erhärtungsbeschleuniger, in löslicher Form in Beton eingebracht werden.

Aufschluß- und Bestimmungsverfahren zur Untersuchung des Chloridgehaltes im Beton werden daher unterschiedliche Anteile der insgesamt vorhandenen Chloride erfassen. Eine sachverständige Interpretation der Untersuchungsergebnisse setzt daher immer eine Kenntnis des angewendeten Verfahrens voraus.

2.1 Probeentnahme und Vorbereitung

2.1.1 Probeentnahme am Bauwerk

Zur Gewinnung geeigneter Proben für die Untersuchung der Chloridverteilung in Bauwerken ist eine Probeentnahme erforderlich, die gegenüber der üblichen Probeentnahme für Festigkeitsuntersuchungen die Löslichkeit der Chloride im Beton mitberücksichtigt. Das übliche Verfahren zur Entnahme von Bohrkernen mit wassergekühlten Diamant-Bohrkronen verlangt eine Überprüfung, inwieweit durch die Wassereinwirkung eine unzulässige Veränderung des Chloridgehaltes erfolgt. Die Gefahr einer solchen Verfälschung der Probenzusammensetzung nimmt mit steigender Betongüte ab, weil besonders Dichtigkeit und Geschlossenheit des Betongefüges die Einwirkungsmöglichkeiten des Wassers herabsetzen.

Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß bei normalen Betongüten Bohrkerndurchmesser von 100 mm keine nennenswerten Einflüsse des bei der Entnahme verwendeten Wassers auf den Chloridgehalt des Betons erkennen lassen, wenn zur Untersuchung oberflächennahe Schichten ausgeschlossen bleiben. Bei einer Erhöhung des Bohrkern-durchmessers auf 150 mm wird der Einfluß des Wassers über die Mantelfläche im Vergleich zur Gesamtmasse des Betons vernachlässig-bar klein.

Auch die trockene Entnahme von Beton aus Bauwerken mit diamant- oder hartmetallbestückten Bohrkronen - auch mit Zentrierung - ist möglich. Derartige Bohrkronen mit einem Durchmesser von 30 - 50 mm sind vorzugsweise für Betonmischungen mit Größtkorn < 16 mm anzuwenden. Es muß darauf geachtet werden, daß durch eine hinreichend große Probenanzahl ein ausreichender Durchschnitt der Probenzusam-mensetzung erfaßt wird.

Als weiteres Verfahren kann die Entnahme von Bohrmehl aus Bauwerks-beton angewendet werden. Hierbei wird ein Schlagbohrgerät mit Hart-metallbohrer verwendet. Das beim Bohren gebildete Mehl wird ent-weder in geeigneten Vorsätzen oder über eine Saugvorrichtung ge-sammelt. Da bei dieser Entnahmetechnik jeweils nur ein kleiner Ausschnitt der Betonzusammensetzung erfaßt wird, ist eine größere Anzahl von Entnahmestellen für die Gewinnung einer Einzelprobe not-wendig. Ein Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß mit Hilfe einer Lehre Proben aus festgelegten unterschiedlichen Betontiefen ge-wonnen werden können, wodurch eine weitere Vorbereitung im Gegen-satz zu entnommenen Bohrkernen entfällt. Dieses Bohrverfahren liefert zugleich Probematerial von annähernd Analysenfeinheit, so daß es besonders zu empfehlen ist, wenn am Bauwerk Schnell-verfahren zur Betonuntersuchung auf Chloridgehalt angewendet wer-den sollen.

2.1.2 Analysenvorbereitung

Die aus Bauwerken zumeist in Form von Bohrkernen entnommenen Proben müssen zur Beurteilung der Chloridverteilung zweckmäßigerweise zerlegt werden. Im einfachsten Fall kann dies erfolgen, indem die Bohrkernstücke entsprechend einer Spaltzugprüfung gehälftet und danach längs geviertelt werden. Diese Bohrkernviertel lassen sich verhältnismäßig einfach mit einem Meißel in einzelne Schichten auftrennen. Allerdings ist hiermit nur eine grobe Trennung in Schichten von etwa 2 cm Dicke möglich. Eine feinere Aufteilung in Schichten von etwa 1 cm kann durch trockenes Sägen mit speziellen Diamant-Sägeblättern vorgenommen werden. Bei diesem Verfahren tritt immer ein erheblicher Schnittverlust ein. Es sind Überlegungen im Gange, das beim Schneiden anfallende Betonmehl zur Untersuchung heranzuziehen.

Nach der schichtweisen Vortrennung sind die Proben weiter zu zerkleinern und zu mahlen. Als notwendige Feinheit für die Analysenproben wird Durchgang durch das Prüfsieb 0,09 mm mit einem Rückstand von höchstens 10 % angesehen. Beim Mahlen und Trocknen der analysenfeinen Proben ist darauf zu achten, daß im Laboratorium durch die Verwendung von Salzsäure in der Laborluft Chloridkonzentrationen vorhanden sein können, die die Proben beeinflussen.

2.1.3 Aufschlußverfahren

Sofern nicht eine Bestimmung des gesamten Chloridgehaltes im Beton, etwa durch Röntgenfluoreszenzanalyse, angestrebt wird, müssen geeignete Aufschlußverfahren den Chloridanteil des Betons in eine geeignete Form für die Analyse überführen. Für die Beurteilung der korrosionschemisch wirksamen Chloridanteile wurde der wasserlösliche Anteil an Chloriden in Betracht gezogen. Der wasserlösliche

Chloridgehalt des Betons ist jedoch weder reproduzierbar zu bestimmen noch korrosionsrelevant. Da das Friedelsche Salz zu einem begrenzten geringen Umfang wasserlöslich ist, wird bei der Extraktion immer ein Teil dieser Komponente mit in die Extraktionslösung übergehen. Je nach Häufigkeit des Extraktionsvorganges, nach der angewendeten Temperatur und nach dem Verhältnis von Probemenge zu Wassermenge sind jeweils unterschiedliche Chloridgehalte im Extrakt zu erwarten. Eine erschöpfende Extraktion mit heißem Wasser im Gerät nach Soxhlet kann den gesamten im Friedelschen Salz gebundenen Chloridanteil in Lösung überführen. Eine Beurteilung solcher Ergebnisse im Hinblick auf Korrosionserscheinungen ist unsicher.

Die Schwierigkeiten bei der Extraktion mit Wasser werden eingeschränkt, wenn Alkohol als Extraktionsmittel verwendet wird. Hierbei gehen nur die korrosionswirksamen Alkalihalogenide in Lösung. Eine Zuordnung dieser Werte zu Korrosionsvorgängen erscheint sinnvoller möglich.

Einen Sonderfall der Bestimmung der in Porenwasser gelösten Chloridanteile stellt die direkte Bestimmung dar, die unmittelbar an Porenwasserproben erfolgt, welche unter hohem Druck aus dem Beton ausgepreßt werden können. Dabei bestehen Bedenken hinsichtlich des Verhaltens gebundener Chloride besonders in kristallwasserhaltiger Phase. Inwieweit diese bei hohen Drucken beständig sind, ist ungeklärt.

Angesichts der Schwierigkeiten, Chloride aus dem Beton herauszulösen, hat es sich eingebürgert, für die Chloridbestimmung eine Auflösung des Betons mit schwach konzentrierter Salpetersäure vorzunehmen. Hierbei erwartet man, daß unlösliche Chloride in Zuschlagstoffen nicht verändert werden, wohingegen der übrige Chloridanteil, besonders auch der im Friedelschen Salz oder in ähnlichen Komplexen gebundene Chloridgehalt, vollständig in Lösung gebracht

wird. Einschränkungen bei diesem Aufschluß sind hinsichtlich der adsorptiven Bindung der Chloride an der beim Lösungsvorgang gebildeten kolloiden Kieselsäure vorgetragen worden. Dennoch hat sich dieses Aufschlußverfahren in weitem Umfange durchgesetzt, wobei auch die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse ein maßgebliches Kriterium war.

Die im Anschluß an dieses Verfahren erhaltenen Analysenwerte sind mehrfach durch Ringanalysen mit befriedigendem Erfolg überprüft worden. Durch die eindeutige Voraussetzung der Löslichkeitsverhältnisse bei diesem Aufschluß ist eine Interpretation der Ergebnisse unter Berücksichtigung des im Zementstein als korrosionschemisch unwirksam gebundenen Chloridanteils möglich.

2.2 Nachweis und Bestimmung von Chloriden

2.2.1 Qualitative Nachweise

Zur schnellen Beurteilung von Betonproben, besonders auch auf Baustellen, besteht Bedarf an qualitativen Prüfverfahren, die eine Aussage über das Vorliegen von Chloriden im Beton ermöglichen. Derartige Verfahren sollten einfach anzuwenden und frei von jeglicher Fehlermöglichkeit sein, damit sie auch von Ungeübten angewendet werden können.

Zur qualitativen Beurteilung von Betonen ist die Silberchloridfällung in salpetersaurer Lösung vorgeschlagen worden. Bei einer hinlänglich genauen, einfachen Beschreibung der Handhabung ist dieses Verfahren gut geeignet, Betonproben qualitativ auf ihren Chloridgehalt zu prüfen und nach einiger Erfahrung aus der Intensität der Fällung auch halbquantitative Schlüsse zu ziehen. Das Verfahren ist in Bayern bei der Brückenuntersuchung angewendet worden.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Sprühreagenzierung von Beton mit saurer Silbernitratlösung und Kaliumchromatlösung vorgeschlagen. Bei chloridfreien Betonen reagieren die Reagenzien unter Bildung von braunem Silberchromat miteinander. Bei chloridhaltigen Betonen wird der Silberanteil des Reagenzes als unlösliches Silberchlorid gebunden. Die braune Farbe stellt sich nicht ein, lediglich die gelbe Farbe des Chromatreagenzes ist sichtbar. Durch geeignete Konzentrationsfestlegung der Reagenzien kann die Chloridkonzentration im Beton halbquantitativ sichtbar gemacht werden.

Das genannte Verfahren - so elegant es erscheint - besitzt eine Reihe von Störanfälligkeiten. Die Bildung des braunen Silberchromats, aus der analytischen Chemie auch als Endpunktsanzeige bei der Silber- oder Chloridbestimmung nach Mohr bekannt, kann nur innerhalb eines verhältnismäßig engen pH-Gebietes erfolgen, das nach Angaben der Literatur zwischen 6,5 und 10,5 liegt. Der alkalische Zementstein muß beim Besprühen daher durch den Säureanteil des Silbernitratreagenzes so weit neutralisiert werden, daß der genannte pH-Bereich eingestellt wird. Jede Überdosierung an Säure ist dabei zu vermeiden, da auch unterhalb pH 6,5 Silberchromat löslich ist.

Versuche haben gezeigt, daß die Einstellung des richtigen pH-Wertes auf der Betonoberfläche für die Farbreaktion schwierig ist und sehr viel Geschick verlangt. Dabei spielen sowohl unterschiedliche Zementarten und Betonzusammensetzungen sowie der Karbonatisierungsgrad des Betons eine entscheidende Rolle. Bei fehlerhafter Anwendung des Verfahrens deckt sich der Farbumschlag immer mit der karbonatisierten neutralen Zone des Betons.

Eine weitere Störungsmöglichkeit ist durch Sulfide gegeben, die als Bestandteile von Hüttenzementen mit dem Silberreagenz unlösliches dunkles Silbersulfid bilden und dadurch die Reaktion stören.

Als weitere qualitative Prüfung wird die Anwendung eines Reagenzpapieres in der Literatur genannt, das mit Quecksilberniträt und Diphenylcarbazon imprägniert ist. Der Farbkomplex aus den Reagenzien wird in Gegenwart von Chloriden durch Bildung undissoziierten löslichen Quecksilberchlorids zerstört. Es ergibt sich ein Farbumschlag, der die Anwesenheit von Chloriden anzeigt. Die Farbreaktion und die Komplexbildung zwischen den Reagenzien sind in starkem Maße pH-abhängig. Nach dem genannten Verfahren wird mit Pufferlösung ein pH-Wert 3 für die Reaktion eingestellt. Das Nachweisverfahren wurde für Metalloberflächen entwickelt. Eine Übertragung auf Beton hat sich bisher nicht erfolgreich verwirklichen lassen, möglicherweise auch, weil die pH-Einstellung, ähnlich wie bei dem vorher genannten Verfahren, auf Beton schwierig ist. Wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfids sind auch hier Störungen bei Hüttenzementen zu erwarten.

2.2.2 Halbquantitative Bestimmung

Zur halbquantitativen Bestimmung von Chloriden im Trinkwasser wird eine Farbreaktion zwischen Quecksilberrhodanid und Eisennitrat angewendet. Bei Gegenwart von Chloridionen bildet Quecksilberrhodanid undissoziiertes Quecksilberchlorid und setzt eine äquivalente Rhodanidmenge frei, die mit Eisennitrat eine Rotfärbung ergibt. Diese Färbung läßt sich durch Vergleich mit einer Farbskala auswerten und ermöglicht so quantitative Aussagen. Das Verfahren läßt sich auf Beton übertragen, wenn ein geeignetes Lösungs- oder Aufschlußverfahren verwendet wird. Es wurde besonders für wäßrige Betonauszüge angewendet, die vor Durchführung der Bestimmung angesäuert werden müssen, um Niederschlagsbildungen zu vermeiden.

Als weiteres halbquantitatives Bestimmungsverfahren sind die aus dem Bereich der klinischen Chemie entstammenden Quantab-Teststäbchen zu nennen. Sie werden überwiegend zur Chloridbestimmung im Harn eingesetzt. Ihre Wirkungsweise beruht auf Adsorption der Analysenlö-

sung in einer kapillaren Säule und Farbumschlag durch Reaktion mit Chloriden. Vermutlich besteht die Farbreaktion in einer Entfärbung von Silberchromat. Für die Analyse müssen Lösungen zur Verfügung stehen, die zweckmäßigerweise mit Bicarbonat neutral gepuffert sind. Durch Einstellen der Teststäbchen in die Analysenlösung ergibt sich ein in der Skala des Teststäbchens ablesbarer Farbumschlag, der unter Hinzuziehung einer Tabelle direkt auf Konzentrationen umgerechnet werden kann.

Überprüfungen des Verfahrens mit quantitativen Bestimmungsmethoden haben gezeigt, daß eine hohe Genauigkeit erzielt werden kann, die den quantitativen Verfahren kaum nachsteht. Nachteilig ist im Augenblick, daß die Teststäbchen nur in zwei Empfindlichkeitsstufen geliefert werden, die für die Bestimmung von Chloridspuren im Beton nicht ausreichen. Einer früher im Programm der Lieferfirma enthaltene dritte hochempfindliche Lieferform ist nicht mehr verfügbar. Dadurch ist die Genauigkeit dieses an sich gut geeigneten Verfahrens eingeschränkt.

2.2.3 Quantitative Bestimmung

Als Standardverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chloriden im Beton kann derzeit die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung gelten. Hierbei wird die Potentialänderung eines Ag/Ag^+ -Halbelementes in Abhängigkeit von der Silberionenaktivität in der Titrationslösung verfolgt. Chloride in der Lösung bilden unlösliches Silberchlorid. Nach Umsetzung der vorhandenen Chloride tritt eine sprunghafte Erhöhung der Silberkonzentration ein, die einen starken Potentialsprung des Halbelementes hervorruft. Dieser Potentialsprung kann gemessen werden. Gleichzeitig können moderne Analysenautomaten Art und besonders Steilheit der Potentialänderung rechnerisch verarbeiten und zur Steuerung der Zugabe der Reagenzlösung

auswerten. Mit einer geeigneten Laborausstattung ist das Verfahren weitgehend automatisierbar, aber auch ohne aufwendige Ausrüstung mit einem einfachen Meßinstrument zu verfolgen und graphisch oder rechnerisch auszuwerten.

Die sehr geringen Chloridmengen, die in Beton häufig bestimmt werden müssen, verlangen einige Varianten. Der Potentialsprung kann durch Kühlung des Analysengefäßes und durch Zugabe von Aceton zur Analysenlösung infolge Herabsetzung des Löslichkeitsproduktes des Silberchlorids erheblich gesteigert werden. Für Lösungen mit geringen Chloridgehalten kommt auch die Aufstockung der Einzelprobe mit Chloridlösungen bekannten Gehaltes in Betracht. Wegen der Empfindlichkeit des Verfahrens und der verbreiteten Anwendung von Salzsäure in chemischen Laboratorien ist besondere Sorgfalt auf die Ermittlung von Blindwerten zu richten. Insbesondere Filtrierpapiere haben sich bei ungeeigneter Aufbewahrung als beachtliche Chloridquellen gezeigt.

Anstelle der genannten Silberelektrode kann für die potentiometrische Titration auch eine ionensensitive Chloridelektrode verwendet werden. Die Endpunktsbestimmung ergibt sich dann bei der Titration durch den Potentialabfall nach Entfernung aller Chloridionen durch Silbernitrat. Nach bisherigen Beobachtungen scheint allerdings weiterhin die Silberelektrode wegen ihrer Robustheit und geringen Störanfälligkeit bevorzugt verwendet zu werden.

Da das Potential eines Halbelements der Konzentration oder genauer der Aktivität des gelösten Ions direkt proportional ist, besteht auch die Möglichkeit, mit ionensensitiven Chloridelektroden durch direkte Potentialmessung in Lösungen quantitative Chloridbestimmungen durchzuführen. Da bei diesem Meßvorgang nicht nur Chlorid-

ionen, sondern insgesamt alle in Lösung vorhandenen Ionen potentialbestimmend sind, werden derartige Messungen unter Zusatz eines hochkonzentrierten Ionenpuffers durchgeführt. Auf diese Weise wird der Fremdioneneinfluß standardisiert.

Grundlage zur Auswertung bildet eine Eichkurve, die nach diesem Meßverfahren mit Lösungen bekannter Konzentration aufgestellt wird. Es wird über erfolgreiche Untersuchungen von Beton nach diesem Verfahren berichtet. Dabei zeigt sich allerdings auch, daß die endgültige Potentialeinstellung bei einer solchen Messung in Abhängigkeit von der Konzentration bei sehr niedrigen Chloridgehalten verhältnismäßig lange dauert.

Außer dem beschriebenen potentiometrischen Titrationsverfahren kommt als weiteres Titrationsverfahren die Bestimmung mit Quecksilber-II-nitratlösung gegen Diphenylcarbazon als Indikator in Betracht. Über Anwendung dieses Verfahrens zur Betonuntersuchung liegen keine Erfahrungen vor, weil bereits das zuvor beschriebene Bestimmungsverfahren mit Silbernitrat allen Ansprüchen vollauf genügt. Weitere klassische Titrationsverfahren nach Mohr, Volhard oder Fajans sind für den vorgesehenen Zweck nicht empfindlich genug.

Neben dem titrimetrischen Bestimmungsverfahren könnte auch die Anwendung kolorimetrischer Verfahren wünschenswert sein, da speziell bei der Spurenanalyse kolorimetrische Verfahren mit gutem Erfolg eingesetzt werden.

Auf der Suche nach einem geeigneten Verfahren ist zunächst die indirekte Bestimmung mit Quecksilbernitrats zu nennen. Dieses Verfahren beruht ebenso wie die darauf aufgebaute qualitative Prüfung mit Indikatorpapier und das entsprechende Titrationsverfahren auf der Tatsache, daß der gefärbte Komplex aus Quecksilber-II und Diphenyl-

carbazon bei Gegenwart von Chloriden infolge der höheren Beständigkeit des Quecksilberchlorids zerstört wird, womit eine Farbaufhellung verbunden ist. Diese Farbänderung kann kolorimetrisch ausgewertet werden. Da es sich bei dem Meßverfahren nicht um die direkte Auswertung einer Farbtiefe, sondern um die Bestimmung einer Farbabschwächung gegenüber einer Grundfärbung handelt, ist das Ergebnis von vornherein als Differenz zweier kolorimetrischer Messungen mit zusätzlichen Ungenauigkeiten behaftet.

Umfangreiche eigene Versuche haben nicht zu verwertbaren Ergebnissen geführt, obwohl Handhabung und Empfindlichkeit des Verfahrens an sich für die gestellte Aufgabe besonders geeignet erscheinen.

Außer dem beschriebenen indirekten Bestimmungsverfahren kommt für die Bestimmung von Chloridspuren noch die direkte kolorimetrische Bestimmung mit Chloranilsäure in Betracht. Die in Wasser mit intensiv roter Farbe lösliche Chloranilsäure bildet mit einer Reihe von Kationen schwer lösliche Chloranilate. Die Messung der proportional der Menge des zu bestimmenden Kations abnehmenden Farbintensität bildet die Grundlage von kolorimetrischen Bestimmungsverfahren für Metalle. In Umkehrung dieses Prinzips ist es möglich, verschiedene Anionen zu bestimmen, indem z.B. Quecksilberchloranilat bei der Reaktion mit Chloridionen zu undissoziiertem Quecksilberchlorid und rotgefärbter Chloranilsäure umgesetzt wird.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, daß die Untersuchungslösungen keine Erdalkali- und Schwermetallionen enthalten. Auszüge oder Lösungen von Betonproben müssen daher durch Ionenaustauscher vorbereitet werden. Diese zusätzliche Maßnahme ist eine Erschwernis, die eine weitverbreitete Anwendung der Methode bisher verhindert hat. Eigene Versuche mit dem Verfahren zeigen verhältnismäßig hohe Streuungen und vergleichsweise geringe Empfindlichkeit, so daß ein Ersatz des potentiometrischen Standardverfahrens hier nicht zu sehen ist.

Neben dem potentiometrischen Titrationsverfahren mit Silbernitratlösung hat die Bestimmung des Chloridgehaltes mittels Röntgenfluoreszenz Bedeutung gewonnen. Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist allerdings eine aufwendige apparative Ausstattung. Die Anwendungsmöglichkeit ist daher bislang auf eine begrenzte Anzahl von Baustofflaboratorien beschränkt. Das Verfahren verwendet Analysenproben im Originalzustand, ohne die üblichen Aufbereitungsverfahren der Naßchemie. Dadurch wird der gesamte Chloridgehalt einschließlich etwaiger in Zuschlagstoffen gebundenen Anteile erfaßt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind daher grundsätzlich anders zu beurteilen als naßchemisch erhaltene Werte.

Obwohl die üblichen Vorbereitungsarbeiten zur Analyse wegfallen, kommt auch das röntgenfluoreszenzanalytische Verfahren nicht ohne Vorarbeiten aus. Zur Berücksichtigung der Massenschwächung der begleitenden Elemente wird die Anwendung eines inneren Standards, wie roter Phosphor, vorgeschlagen. Die hierfür erforderliche Herstellung von gleichmäßig durchmischten Proben ist sehr arbeitsaufwendig.

Anstelle eines inneren Standards ist auch die Anwendung eines äußeren Standards in Form dosierter Chloridbeigaben möglich. Auch hierfür ist eine sorgfältige Mischtechnik Voraussetzung.

Bei weitgehend gleichartig zusammengesetzten Proben kann auf die Anwendung eines inneren Standards verzichtet werden. Insoweit bietet sich das Verfahren an, wenn sehr große Serien zu analysieren sind, zweckmäßigerweise auch in Zusammenhang mit der Analyse der Hauptbestandteile, wie für die Prozeßsteuerung im Zementwerk.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet neben der Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes gegenüber allen anderen erwähnten Analyseverfahren noch den Vorteil, in Kombination mit dem Rasterelektronen-

mikroskop Aussagen über die Verteilung von Chloriden im Beton zu gewinnen, die in so feindifferenzierter Form anders nicht zu erhalten sind. Hier sind noch sehr aufschlußreiche Ergebnisse zu erwarten. Inwieweit andere Bestimmungsverfahren mit hohem apparativen Aufwand, z.B. Neutronenaktivierungsanalyse, zur Chloridbestimmung im Beton herangezogen werden, ist zur Zeit nicht bekannt.

2.3 Beurteilung

Eine vergleichende Beurteilung der untersuchten Bestimmungsverfahren für Chloride führt zu dem Ergebnis, daß für Betone vorzugsweise die potentiometrische Titration Anwendung finden kann. Der Großteil der übrigen Verfahren hat sich entweder als nicht ausreichend empfindlich, zu störanfällig oder zu umständlich in der Handhabung erwiesen. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Analysengeräte ist die potentiometrische Titration außerdem weitgehend automatisierbar geworden, so daß die vergleichsweise langen Reaktionsabläufe auch ohne ständige Aufsicht von Laborpersonal durchgeführt werden können.

Neben der potentiometrischen Titration hat als Schnellverfahren die Quantab-Methode Bedeutung für Untersuchungen auch unmittelbar an der Baustelle.

Bei den entsprechend eingerichteten Laboratorien wird auch die röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung regelmäßig durchgeführt.

Eine Vergleichsanalyse im Jahre 1981 unter Beteiligung von 8 Fachlaboratorien zeigte für das potentiometrische Bestimmungsverfahren eine befriedigende Genauigkeit.

Bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse wurden im gleichen Ringversuch bei unterschiedlichen Laboratorien schwankende Werte erhalten. Dabei ergaben sich zwei Gruppen von Analysenergebnissen, die untereinander wieder sehr gut übereinstimmten, sich aber um 30 % vonein-

ander unterschieden. Offenbar zeigt das bei dieser Vergleichsuntersuchung gewählte Verfahren mit innerem Standard noch systematische Fehlermöglichkeiten. Eine Überarbeitung der Analysenvorschrift in dieser Hinsicht ist wünschenswert.

3. Adsorption von Chloriden

Versuche, Chloride aus Betonoberflächen zu entfernen, beruhen auf der Überlegung, an feinteiligen Stoffen eine adsorptive Bindung herbeizuführen. Die Adsorptionsmittel werden mit einer hinlänglichen Menge Wasser als Transportmedium für gelöste Chloride aufgetragen. Dabei wird erwartet, daß eine Wanderung in das Adsorptionsmittel hinein unter Bindung der gelösten Chloridanteile erfolgt. In wesentlichem Umfang wird dieser Vorgang bei der sogenannten Kalksanierung brandgeschädigter, chloridhaltiger Betonoberflächen angewendet. Es besteht hierbei die Auffassung, daß durch den Auftrag eines feuchten Kalkbreies eine Bindung der Chloride im Kalk und damit eine Abminderung der Chloridkonzentration in der Grenzschicht des Betons eintreten soll.

Außer Kalkhydrat mit seiner großen inneren Oberfläche kommen als Adsorptionsmittel für Chloride auch andere Substanzen in Betracht, wie z.B. Aktivkohle oder Anionenaustauscher, wobei die letzteren als hoch poröse Systeme mit reaktionsfähigen Gruppierungen eine besonders hohe Bindungskapazität besitzen. Auch Silikatphasen mit hohen inneren Oberflächen sind als adsorptive Medien für Chloride möglich. Sowohl von Zementen wie in noch höherem Maße von den entsprechenden Hydraten sind adsorptive Wirkungen auf Chloride zu erwarten.

Bei einem Versuch, Chloride durch Adsorptionsmittel aus Beton zu binden, steht das Adsorptionsverhalten der aufgetragenen Adsorptionsmittel mit dem des hydratisierten Zementes in Konkurrenz, worauf die folgenden Ausführungen Bezug nehmen:

Die Adsorption wird definiert als eine Konzentrationsänderung, meist Konzentrationszunahme, eines Stoffes an der Oberfläche eines anderen. Die Kräfte an der Oberfläche, die für die Bindung verantwortlich sind, sind Valenzreste an der Außenfläche und den Kanten des Adsorptionsmittels. Betrachtet man einen Feststoff, so sind die Atome im Inneren allseits von anderen Atomen umgeben. Die Bindungswerten im Inneren sind abgesättigt. An der Oberfläche und an den Kanten des Feststoffes liegt eine entsprechende Absättigung der elektrostatischen Bindungskräfte nicht vor, wodurch in diesem Bereich ein elektrostatisches Ungleichgewicht entsteht. Entsprechend können in diesem Bereich Bindungen durch Van der Waals'sche Kräfte erfolgen. Die Adsorption beruht im wesentlichen auf dieser Ursache.

Bei Adsorption aus wäßrigen Lösungen, wie im Falle der Chloride aus der Porenlösung des Betons, ist grundsätzlich zu beachten, daß je nach Art des Adsorptionsmittels nicht nur das Chloridion, sondern auch Wassermoleküle infolge ihrer Dipolmomente adsorbiert werden können. In Sonderfällen wird das Lösungsmittel stärker adsorbiert als der gelöste Stoff. In solchen Fällen spricht man von negativer Adsorption.

Für die Adsorption sind in erster Linie elektrostatische Gesetzmäßigkeiten maßgebend. Weiterhin wirken geometrische Zusammenhänge mit. Die Adsorption ist unter vergleichbaren Versuchsbedingungen in hohem Maße auch vom Ionenradius der absorbierten Stoffe abhängig, und zwar nimmt die Adsorbierbarkeit mit steigendem Ionenradius zu. Dies zeigen Versuche an Halogeniden und Pseudohalogeniden, für die sich folgende Adsorptionsreihe ergibt: $F < Cl < Br < J < SCN$. Daraus ergibt sich, daß Chloride in Abhängigkeit von ihrem Ionenradius eine geringere Neigung als Bromide, Jodide und Rhodanide zur adsorptiven Bindung haben.

Die hier für reine Lösungen erörterten Zusammenhänge werden im Beton wesentlich komplizierter, weil in der Porenlösung ein Gemisch verschiedener Ionen, ausgehend von Verbindungen mit stark unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt, vorliegt. Welche Adsorptionsverhältnisse unter diesen Umständen zu erwarten sind, ist aus Versuchen mit reinen Lösungen nicht ohne weiteres abzuleiten. Die zunächst in reinen Lösungen erzielten Ergebnisse müssen durch Versuche ergänzt werden, die sich unmittelbar auf die Porenlösung des Betons beziehen.

Adsorptionsvorgänge lassen sich in ihrem Ablauf durch eine Gesetzmäßigkeit beschreiben, die als Freundlichsche Adsorptionsgleichung bekannt ist. Hiernach steht die adsorbierte Menge eines Stoffes in einer einfachen Beziehung zur Konzentration des adsorbierten Stoffes. Sofern bei konstanter Temperatur und bei konstantem Volumen gearbeitet wird, gilt folgende Beziehung:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n$$

x = Masse des Adsorbierten

m = Masse des Adsorbens

c = Konzentration des adsorbierten Stoffes

im Gleichgewichtszustand in Lösung $c = a - x$

a = Ausgangskonzentration des adsorbierten Stoffes

k = Konstante, abhängig vom Adsorbens

n = Konstante, abhängig vom adsorbierten Stoff

Die adsorbierte Menge im Verhältnis zur Masse des angewendeten Adsorptionsmittels ist nach Erreichen des Verteilungsgleichgewichtes der in Lösung befindlichen nichtadsorbierten Menge proportional. Es gehen zwei Konstanten in die Gleichung ein, die vom Adsorbens und vom adsorbierten Stoff abhängig sind. Mit Anwendung der Freundlichschen Adsorptions-Isotherme kann die adsorptiv gebundene Menge direkt ermittelt werden. Eine Beurteilung von Adsorptionsvorgängen ist damit möglich.

3.1 Adsorptionsversuche

Zur vergleichenden Untersuchung verschiedener Adsorptionsmittel wurden Adsorptionsversuche durchgeführt. Hierzu wurden zunächst Natriumchloridlösungen abgestufter Konzentration im Bereich von 1,0 n bis 0,025 n hergestellt. Der Gehalt dieser Lösungen wurde vor Versuchsbeginn durch potentiometrische Titration des Chloridanteils mit Silbernitratlösung ermittelt. Jeweils 100 ml Lösung wurden mit abgewogenen Mengen Adsorptionsmittel versetzt und bei 20 °C 30 Minuten lang unter Umschwenken zur Reaktion gebracht. Als Adsorptionsmittel dienten Anionenaustauscher (Permutit), Aktivkohle und Calciumhydroxid gefällt p.A.. Die Menge des tatsächlich angewendeten Ionenaustauschers wurde nach Bestimmung des durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehaltes einer Teilprobe als wasserfreie Substanz berechnet. Nach 30minütiger Einwirkungsdauer war die Einstellung des Gleichgewichtszustandes der Adsorption zu erwarten. Die Proben wurden filtriert, in Teilen des Filtrates wurde der Chloridgehalt erneut bestimmt und aus diesen Werten die adsorbierte Menge berechnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 angegeben und in Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Die Adsorptionsversuche zeigen, daß eine nennenswerte Chloridbindung nur bei dem Anionenaustauscher (Permutit) festzustellen ist. Hier erfüllt der Adsorptionsvorgang die von Freundlich aufgestellte Gesetzmäßigkeit. Aktivkohle, die häufig als gutes Adsorptionsmittel für organische Substanzen gewählt wird, zeigt nur eine sehr geringe adsorptive Bindung von Chloriden aus wäßriger Lösung. Dies ist offenbar auf eine Beteiligung der Dipolmoleküle des Lösungsmittels zurückzuführen, wodurch die Adsorptionsfähigkeit für Chloridionen eingeschränkt wird. Auch Calciumhydroxid zeigt nur ein geringes Bindungsvermögen gegenüber Chloriden, wobei der Verlauf der Adsorptions-Isotherme auch dem Freundlichschen Gesetz folgt.

Bei einem Versuch, Chloride durch Adsorption aus Zementoberflächen zu entfernen, muß auch das Bindungsvermögen der Zemente selbst in die Beurteilung einbezogen werden. An Zementen sind Adsorptionsmessungen der durchgeführten Art nicht realistisch, weil die Adsorptionsvorgänge von chemischen Bindungsreaktionen überlagert werden. Dabei sind noch Unterschiede zu erwarten, je nachdem ob es sich um unhydratisierten oder um hydratisierten Zementstein handelt. Zur Frage der Chloridbindung an Zement wurden daher gesonderte Untersuchungen angestellt.

3.2 Chloridbindung an Zement und Zementstein

Das Bindungsverhalten der Zemente gegenüber Chloriden wird im wesentlichen durch die chemische Reaktion der Aluminatphasen unter Bildung von Friedelschem Salz herbeigeführt. Daneben ist die adsorptive Bindung von Chloriden von untergeordneter Bedeutung. Die Bildung des Friedelschen Salzes aus Aluminatphasen und Chloriden steht in Konkurrenz mit der Bildung von ettringitähnlichen Phasen aus Aluminaten und Sulfaten. Die Bindungskapazität eines Zementes für Chloride ist damit nicht allein durch den C_3A -Gehalt zu beschreiben. Vielmehr ergibt sie sich aus dem Verhältnis von Aluminaten, Sulfaten und Chloriden in der wäßrigen Phase. Die Frage, inwieweit auch Aluminatferrite an der Chloridbindung teilnehmen können, wird in der Literatur unterschiedlich beurteilt. Auch die Frage, ob Chloridbindung nur durch Zemente während des Hydratationsverlaufes möglich sind oder ob auch Zementhydrate in der Lage sind, Chloride zu binden, ist ungeklärt.

Um im Hinblick auf die gestellte Forschungsaufgabe zumindest eine teilweise Klärung dieser Fragen herbeizuführen, wurden Versuche zur Frage der Chloridbindung an Portlandzementen und deren Hydratation durchgeführt. Hierzu dienten drei verschiedene Portlandzemente,

darunter ein Weißzement und ein C_3A -freier Spezialzement HS. Die analytische Zusammensetzung der verwendeten Zemente ist in Tabelle 2 angegeben. In Tabelle 3 ist die nach Bogue errechnete Klinkerzusammensetzung der Zemente dargestellt.

Von diesen Zementproben wurden Teile in abgeschlossenen Gefäßen mit Wasserüberschuß drei Monate hydratisiert. Der hydratisierte Zementstein wurde anschließend getrocknet und auf vollständigen Durchgang durch das Sieb 0,09 mm gemahlen. Von den Zementen und gemahlenen hydratisierten Proben wurden jeweils 80 g mit 100 ml 0,1 n Natriumchloridlösung versetzt, deren genauer Gehalt zuvor durch potentiometrische Titration bestimmt wurde. Die Proben wurden während des Reaktionszeitraumes ständig gedreht, um eine Verfestigung zu unterbinden. Nach beendeter Reaktion wurde die wäßrige Phase abfiltriert und der Chloridgehalt erneut darin bestimmt. Aus der Differenz gegenüber der zugegebenen Chloridmenge war die gebundene Chloridmenge zu ermitteln. Die Versuche wurden über Zeiträume von 1, 2, 3, 4, 7 und 30 Tagen durchgeführt. Die hierbei gebundenen Chloridmengen der unterschiedlichen Zemente und deren Hydratationsprodukte sind in Tabelle 4 angegeben und in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß im Beobachtungszeitraum eine deutliche Bindung der Chloride an den Zementen festzustellen ist. Dabei zeigt der C_3A -reiche Weißzement bereits im frühen Alter bis zu 7 Tagen eine hohe Bindung, die sich bis zu 30 Tagen nur wenig steigert, insgesamt dem in der Literatur beschriebenen Wert von 0,4 % sehr nahekommt. Der C_3A -freie HS-Zement zeigt anfänglich eine sehr viel langsamer einsetzende Bindung, die bis zum Alter von 30 Tagen noch erheblich zunimmt. Zwar wird in diesem Alter die vom Weißzement insgesamt gebundene Chloridmenge nicht erreicht, jedoch läßt der Kurvenverlauf erwarten, daß ein noch weiterer Anstieg bei der Chloridbindung bei längeren Reaktionszeiträumen eintreten wird.

Der normale Portlandzement nimmt zwischen diesen beiden Sonderzementen eine Mittelstellung ein. Die zugehörigen Hydrate der drei Zemente zeigen ebenfalls ein deutliches Chloridbindungsvermögen, das insgesamt während des Untersuchungszeitraumes aber zu geringeren gebundenen Chloridmengen führt als bei den unhydratisierten Ausgangszementen.

Auffällig ist, daß beim C_3A -freien Spezialzement das hydratisierte Material im frühen Alter bis zu 7 Tagen höhere Mengen an Chlorid bindet als der nichthydratisierte Zement. Hierfür sind offenbar die besonderen Verhältnisse des Hydratationsablaufes in frühem Alter bei C_3A -freien Zementen maßgebend. Eine unmittelbare Reaktion der Chloride mit reinen Aluminatphasen ist nicht möglich. Die Reaktion tritt offenbar erst mit den Hydraten des Aluminatferrits ein und kann deswegen im hydratisierten Zement beschleunigt ablaufen.

Hinsichtlich der Möglichkeit, Chloride aus Betonoberflächen durch Bindung zu entfernen, zeigen die Untersuchungsergebnisse, daß angesichts der erheblichen Bindungskapazität der Zemente eine Oberflächenbehandlung mit Kalken, die nur in wesentlich geringerem Maße Chloride zu binden vermögen, geringe Erfolgsaussichten zu haben scheint. Es ist daher zu überlegen, ob gegebenenfalls durch Anwendung aluminatreicher Zementhydrate eine stärkere Bindung von Chloriden an Betonoberflächen erreicht werden kann. Hierauf wird später eingegangen.

Die Versuchsergebnisse zeigen außerdem, daß auch hydratisierte Zementphasen in der Lage sind, in ähnlicher Weise Chloride zu binden wie Zemente im Erhärtungsstadium. Dies ist für den Praxisfall von erheblicher Bedeutung, weil im Nutzungszustand die Einwirkung der Chloride immer erst nach weitgehend abgeschlossener Hydratation erfolgt. Bisher bestand Unsicherheit darüber, ob die an nichthydratisierten Zementen während des Hydratationsablaufes beobachteten Chloridbindungen auch auf Betone, deren Zementanteil weitgehend hydratisiert ist, -zumindest mit begrenzter Bindungsfähigkeit- übertragen werden können.

4. Versuche zur Entfernung von Chloriden aus Betonoberflächen

Versuche, Chloride durch adsorptive Bindung aus Betonoberflächen zu entfernen, sind überwiegend im Zuge sogenannter Kalksanierungen nach Brandfällen mit PVC-Beteiligung angewendet worden, bei der durch wiederholten Auftrag von Kalkbrei die Chloridkonzentration im Beton abgemindert werden soll. Die durchgeführten Adsorptionsversuche an Calciumhydroxid lassen keine hohe Bindungsfähigkeit des Kalkes gegenüber Chloriden erwarten. Auch die Tatsache, daß unterschiedliche Portlandzementarten wie auch die entsprechenden feingemahlten Hydrate dieser Zemente Chloride zu binden vermögen, läßt kaum erwarten, daß Kalk in der Lage ist, aus dieser relativ festen Bindung Chloride zu mobilisieren. Dagegen sind auch eine Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Kalkbrei durch den Beton und ein Einwandern der Chloride in tiefere Betonschichten nicht auszuschließen.

Zur Überprüfung der Kalksanierung, die nach Angabe ihrer Befürworter hauptsächlich bei porösen Betonen gegeben sein soll, wurden Betonprobekörper mit definierten Chloridgehalten hergestellt.

4.1 Herstellung von Probekörpern

Für die Untersuchungen wurden Probekörper in den Abmessungen 10 x 15 x 70 cm³ entsprechend Biegebalken nach DIN 1048 hergestellt. Es wurde folgende Betonzusammensetzung gewählt:

Betonzusammensetzung

Portlandzement PZ 35 F	300 kg
Zuschlag Vienenburg	
O/2 2/8 8/16	1920 kg
50 % 40 % 10 %	
Wasser	237 kg

Mit einem Wasserzementwert 0,79 wurde auf eine hohe Betonporosität hingearbeitet.

Für jeweils 5 Balken wurden folgende Teilmengen angewendet:

Teilmengen für 5 Balken		10 x 15 x 70 cm ³
Zement	22,50 kg	
Zuschlag	144,00 kg	
Wasser	17,78 kg	
Natriumchlorid	225 g = 1 % (NaCl des Zementgewichtes
	450 g = 2 % (
	900 g = 4 % (
	1800 g = 8 % (

Die Eigenfeuchtigkeit der Zuschlagstoffe wurde jeweils bestimmt und auf den Wasseranteil angerechnet. Die Chloridgehalte wurden in Teilen des Anmachwassers gelöst zugesetzt.

Das Ausbreitmaß des Frischbetons betrug durchschnittlich 37 - 38 cm, das Verdichtungsmaß 4,1 - 4,5 cm.

Die Proben wurden in Stahlschalungen hergestellt, auf dem Rütteltisch verdichtet, mit feuchten Säcken abgedeckt und nach 24 Stunden entformt. Die entformten Probekörper wurden 28 Tage in Plastiksäcken feucht gelagert, dann auf Lagerhölzern gestapelt und in Raumluft ausgetrocknet. Im Verlauf der Austrocknung war mit dem Feuchtigkeits-transport der wasserreichen Mischung eine Chloridanreicherung an der Oberfläche zu erwarten. Hierdurch sollte eine Annäherung an Praxisverhältnisse bei der Chlorideindringung von außen angestrebt werden.

Um eine Beurteilung der vom Kalk aufgenommenen Chloridanteile sowie der im Beton vorliegenden Chloridmengen vornehmen zu können, wurde der Porengehalt des Betons nach DIN 52 102 ermittelt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 enthalten.

Entsprechend dem gewählten hohen Wasserzementwert hat der Beton einen Porositätsanteil von über 20 Vol.-%. In Zusammenhang mit der Porositätsbestimmung wurde auch der Feuchtigkeitsgehalt des Betons nach Abschluß der Lagerung ermittelt. Dieser betrug im Mittel rd. 4 %.

4.2 Kalkbehandlung und Untersuchung der Grenzzone

4.2.1 Chloridgehalt des Versuchsbetons vor Versuchsdurchführung

Die Probekörper lagerten 3 Monate bis zum Beginn der Untersuchungen in trockener Raumluft. Dann erfolgte jeweils auf der Hälfte einer Probekörperoberfläche die Bestimmung des Chloridgehaltes in unterschiedlichen Tiefen. Hierzu wurden mit einer Schlagbohrmaschine mit Anschlag in abgestuften Tiefen von jeweils 0,5 cm bis zu einer Gesamttiefe von 3 cm Proben entnommen und potentiometrisch auf Chloridgehalt untersucht. Gleichzeitig wurde der rechnerische Chloridgehalt, bezogen auf die Stoffmenge der Probekörper, ermittelt.

In Tabelle 6 sind die errechneten Chloridgehalte für 3 unterschiedliche Probekörper den ermittelten Chloridgehalten gegenübergestellt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich das Konzentrationsgefälle im Beton. Der rechnerische Chloridgehalt findet sich in guter Näherung in einer Tiefe von 1 - 2 cm. In der äußeren Betonzone ist der tatsächliche Chloridgehalt wesentlich höher als die durchschnittliche rechnerische Menge. In Tiefen > 2 cm liegt der Chloridgehalt entsprechend der Umverteilung niedriger als im Durchschnitt.

4.2.2 Kalkbehandlung und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge

Zur Kalkbehandlung der Teilflächen an den Probekörpern, bei denen zuvor auf der Hälfte einer Oberfläche die Chloridverteilung bestimmt worden war, wurde handelsübliches Weißkalkhydrat verwendet. Zunächst wurde der Chloridgehalt des verwendeten Kalkes bestimmt zu 0,0076 %. Aus diesem Kalk wurde mit dest. Wasser, um etwaige Chloridzufuhr zu vermeiden, im Gewichtsverhältnis Kalkhydrat : Wasser = 1 : 1 ein Brei hergestellt und 6 - 8 mm dick auf die Probefläche aufgetragen. Zur Verhinderung einer zu schnellen Austrocknung wurde für 8 Stunden mit Plastikfolie abgedeckt und dann 16 Stunden austrocknen gelassen.

Bereits nach 1 Stunde Versuchsdauer zeigte sich in dem aufgetragenen Kalkbrei die Bildung von Schwindrissen infolge Wasserentzuges. Nach 24 Stunden an Raumluft war der Kalkauftrag weitgehend trocken und konnte leicht abgestoßen werden. Das Material wurde vollständig von der Oberfläche entfernt, gesammelt und bei 105 °C bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Das getrocknete Material wurde zerkleinert, durchmischt und zu Durchschnittsproben geteilt, an denen die Chloridbestimmung durchgeführt wurde. Insgesamt wurde der Kalkauftrag in 5 Arbeitsgängen durchgeführt. Die angewendeten Kalkmengen und die bearbeiteten Flächen sind in Tabelle 7 angegeben.

Die insgesamt aufgenommenen Chloridmengen, auf die Gesamtmenge des getrockneten Kalkes bezogen, sind für die 5 Arbeitsgänge in Tabelle 8 dargestellt.

Aus diesen Ergebnissen erfolgte eine Berechnung der insgesamt in allen 5 Behandlungsgängen aufgenommenen absoluten Chloridmengen, ausgedrückt in g (Tabelle 9).

Die aus Tabelle 9 zu entnehmenden insgesamt gebundenen Chloridmengen sind sehr niedrig. Eine wesentliche Abminderung des Chloridgehaltes in Beton kann durch die Aufnahme so geringer Mengen nicht erreicht worden sein.

4.2.3 Chloridgehalt des Betons nach Kalkbehandlung

Nach Abschluß der Kalkbreibehandlung und Untersuchung der Chloridaufnahme des Kalkes wurde der behandelte Betonbereich in gleicher Weise wie der unbehandelte Beton auf Chloridverteilung untersucht. Hierzu wurden wiederum in 0,5 cm Abstufungen Proben mit einem Schlagbohrer entnommen und ihr Chloridgehalt potentiometrisch bestimmt. In Tabelle 10 sind diese Untersuchungsergebnisse angegeben und zum Vergleich den Chloridgehalten vor der Kalkbehandlung gegenübergestellt.

Aus Tabelle 10 ergibt sich eine deutliche Chloridabminderung in den äußeren Zonen bis etwa 2 cm Tiefe. In größeren Tiefen ist besonders bei den chloridreichen Proben keine Abnahme gegenüber dem unbehandelten Zustand festzustellen. Vielmehr zeigt sich in 2,5 - 3 cm Tiefe bei den Balken 2 % und 4 % NaCl eine geringfügige Zunahme des Chloridgehaltes.

Die in Tabelle 10 ausgedrückten Differenzen im Chloridgehalt vor und nach der Kalkbehandlung wurden auf absolute Massen, bezogen auf den Beton einer jeweils 0,5 cm dicken Schicht, umgerechnet. In Tabelle 11 sind diese Chloridmengen einzeln dargestellt und als Summe angegeben.

4.2.4 Vergleich der Chloridgehalte im Kalk sowie im behandelten und unbehandelten Beton

Es zeigt sich, daß die aus der behandelten Betonzone bis 3 cm Tiefe entfernten Chloridmengen, bezogen auf die angegebenen Probeflächen, insgesamt 1,3 bis 3,9 g je nach Chloridgehalt des Probekörpers ausmachen. Im Vergleich dazu ist die Aufnahme des Kalkes an Chloriden

wesentlich geringer. In Tabelle 12, die aus Tabelle 9 und Tabelle 11 zum Vergleich zusammengestellt ist, sind die Abminderungen des Chloridgehaltes im Beton, wie sie sich aus der schichtweisen Analyse des behandelten und unbehandelten Betons ergeben haben, den im Kalk aufgenommenen Chloridmengen gegenübergestellt.

Man erkennt aus Tabelle 12 ganz deutlich, daß die Abnahme des Chloridgehaltes in den äußeren Betonzonen nach der Kalkbehandlung nicht durch eine Bindung des Chlorids im Kalk erfolgt sein kann. Die Gegenüberstellung der Mengenverhältnisse schließt dies aus. Für die Verringerung der Chloridkonzentration in den äußeren Betonzonen kann daher nur ein Transport der Chloride im Beton maßgeblich sein.

Die zunächst auf eine Betontiefe von 3 cm ausgelegten Untersuchungen, die in Abstimmung mit der üblichen Betondeckung ausgelegt waren, lassen nur andeutungsweise die Erhöhung der Chloridkonzentration in Tiefen zwischen 2 und 3 cm erkennen. Die Versuche mußten daher auf den gesamten Betonquerschnitt ausgedehnt werden.

4.3 Kalkbehandlung und Untersuchung des Betonquerschnittes

Unter Abschnitt 4.2 wurden Versuche beschrieben, die den Einfluß von Kalkbreibehandlungen auf den Chloridgehalt von Laborbetonen in den äußeren 3 cm betrafen. Zur Fortführung der Versuche, besonders zur Beurteilung der Wirkung der Kalkbehandlung in größeren Betontiefen, standen weitere gleichartige Probekörper zur Verfügung. Diese Probekörper waren gemeinsam in einer Serie aus einer Betonmischung mit definierter Chloridzugabe über das Anmachwasser hergestellt worden. Die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Betoneigenschaften gelten auch für die folgende Versuchsserie.

Bei der zweiten Versuchsserie wurde die Kalkbreibehandlung analog der ersten Versuchsreihe ausgeführt. Allerdings stand dafür Kalk aus einer anderen Lieferung zur Verfügung, der auch einen anderen Chloridgehalt als die vorherige Lieferung zeigte. Diese Tatsache wurde bei der Auswertung der Analysenergebnisse berücksichtigt. Die Verwendung von Kalk aus unterschiedlichen Lieferungen für die Versuche entspricht den Gegebenheiten der Praxis bei der Kalksanierung und gestattet, auch noch mögliche unbekannte Einflußgrößen auf die Wirksamkeit des Verfahrens, die in unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften verschiedener Kalke begründet sein mögen, zu erfassen.

Die Untersuchung des Betons nach der Kalkbehandlung wurde hinsichtlich der Probenahme gegenüber der ersten Versuchsreihe abgewandelt. In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Entnahme mit einer Schlagbohrmaschine in Tiefenabstufungen von jeweils 5 mm bis zu einer Gesamttiefe von 3 cm. Für die nun vorgesehene Untersuchung auch in größeren Tiefen war diese Entnahmetechnik weniger geeignet, weil mit zunehmender Tiefe der Bohrung die Gefahr einer Absprengung von Betonteilen in oberen Randbereichen zunimmt und so eine Verfälschung der Probenzusammensetzung eintritt. Deshalb wurden die Balken trocken in Scheiben gesägt und anschließend ebenso in einzelne Schichten aufgetrennt. Hierdurch ergibt sich gegenüber der Bohrmehlentnahme eine Vereinheitlichung des Probematerials über den gesamten Betonquerschnitt unter Verzicht auf eine Differenzierung der Aussage über den Chloridgehalt in begrenzten Teilbereichen.

4.3.1 Chloridgehalt des Kalkes

Der Gesamtchloridgehalt des Kalkes wurde nach Lösen in Salpetersäure bestimmt zu

0,0101 M.-%

Dieser Gehalt ist deutlich höher als bei dem vorher verwendeten Material.

Um das Verhalten dieses Chloridanteils bei der Durchführung der Kalkbehandlung beurteilen zu können, wurden 100 g Kalk mit 100 ml Wasser angeteigt. Der Wasseranteil wurde abgesaugt und der lösliche Chloridanteil in Teilproben des Wassers bestimmt. Der Rest des Kalkes wurde getrocknet und nach Lösen in Salpetersäure auf verbliebene Chloridanteile geprüft. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

löslicher Anteil	0,0032	M.-% Cl
ungelöster Anteil	0,0061	M.-% Cl

Es zeigt sich, daß der Chloridgehalt des Kalkes von insgesamt ca. 0,01 % im begrenzten Wasseranteil des Kalkbreis zu einem Drittel löslich ist. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Oberflächenbehandlung des Betons mit Kalkbrei bedeutet dies, daß bei der gewählten Versuchsmenge von 200 g Kalk mit jedem Auftrag dem Beton eine lösliche Chloridmenge von ca. 6 mg, bei fünf Aufträgen mithin von ca. 30 mg Cl angeboten wird.

4.3.2 Kalkbehandlung

Die Kalkbehandlung erfolgte mit Brei im Verhältnis Kalk : Wasser von 1 : 1 wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Ebenso wurde der Kalk nach 24stündiger Einwirkung entfernt, getrocknet und für die fünf Arbeitsgänge getrennt auf Chloridaufnahme untersucht. Der Chloridgehalt des Kalkes wurde als Blindwert berücksichtigt.

In Tabelle 13 sind die angewendeten Kalkmengen für die einzelnen Arbeitsgänge angegeben.

Die insgesamt aufgenommenen Chloridmengen, auf die Gesamtmenge des getrockneten Kalkes bezogen, sind für die 5 Arbeitsgänge in Tabelle 14 dargestellt.

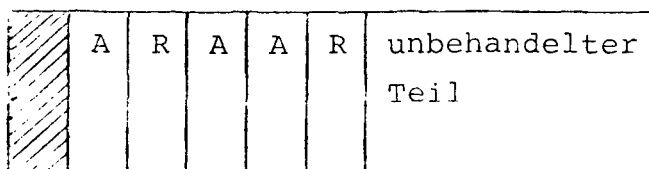
Aus Tabelle 13 und Tabelle 14 erfolgte eine Berechnung der insgesamt in allen 5 Behandlungsgängen aufgenommenen absoluten Chloridmengen, ausgedrückt in g. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen hinsichtlich der gebundenen Chloridmengen gleiche Größenordnung wie die Ergebnisse der vorausgegangenen Versuche. Die insgesamt gebundene Chloridmenge ist sehr klein und reicht nicht aus, eine nennenswerte Abminderung des Chloridgehaltes im Beton zu bewirken.

Aus Tabelle 14 und 15 geht auch hervor, daß nach einer anfänglichen geringen Chloridaufnahme durch den Kalk bei Weiterführung der Versuche der lösliche Chloridanteil des Kalkes an den Beton abgegeben wird. Dies ist bei den chloridärmeren Proben 1 und 2 % NaCl bereits nach 3 Arbeitsgängen der Fall. Bei der Probe mit 4 % NaCl beginnt dieser Vorgang erst nach 4 Aufträgen.

4.3.3 Chloridverteilung im Beton nach Kalkbehandlung

Zur Bestimmung der Chloridverteilung im Beton über den gesamten Querschnitt nach Durchführung der Kalkbehandlung wurde die behandelte Probehälfte trocken abgetrennt und in sechs streifenförmige Teilproben zersägt, die entsprechend der folgenden Skizze zur Analyse und zur Bestimmung der Rohdichte dienten. Das schraffiert dargestellte Endstück wurde nicht verwendet.



A = Analyse

R = Rohdichte

Die zur Analyse ausgewählten Teilstücke wurden parallel zur Auftragsrichtung des Kalkbreis schichtweise trocken in Scheiben gesägt. Es konnten 8 Schnitte im Abstand von je 11 mm durchgeführt werden. Dadurch wurden 9 Scheiben erhalten, die durch den Schnittverlust etwa 9 mm dick waren. Die aus drei einzelnen Probekörpern stammenden Scheiben wurden sinngemäß nach der Betontiefe zu Gesamtproben vereinigt, zerkleinert und getrocknet. An diesem Probenmaterial erfolgte die potentiometrische Chloridbestimmung nach Behandlung mit Salpetersäure. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 angegeben.

4.3.4 Chloridverteilung im Beton vor Kalkbehandlung

In Abschnitt 4.3.3 ist die Chloridverteilung über den gesamten Probekörperquerschnitt nach Kalkbehandlung dargestellt. Nachdem die Entnahmetechnik bei der Probenvorbereitung zur Chloridbestimmung zu diesen Versuchen gegenüber dem Abschnitt 4.2.3 geändert wurde, wurden nachfolgend Untersuchungen zur Bestimmung des Chloridgehaltes des Betons vor Kalkbehandlung durchgeführt. Dabei erfolgte die Entnahme der Proben analog wie unter Abschnitt 4.3.3 beschrieben durch trockenes Sägen an den unbehandelten Hälften der für den Kalkauftrag verwendeten Probekörper. Die dabei erhaltenen Schichten wurden gleichartig analysiert. Der Chloridgehalt der Proben ist in Tabelle 17 angegeben.

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 16 und 17 zeigt eine Abminderung des Chloridgehaltes in der Zone 0 - 1,1 cm sowie eine Erhöhung in der folgenden oder in beiden folgenden Schichten. Entsprechend der sehr geringen Chloridmenge, die vom Kalk aufgenommen wurde, ist der Gesamtchloridgehalt im Beton nicht erniedrigt, sondern nur umverteilt worden. Wegen der veränderten Technik der Probenvorbereitung lassen sich die Werte in Tabelle 16, die eine zu einem gewissen Grade pauschalisierte Aussage darstellen, nicht unmittelbar mit den Werten in Tabelle 10 vergleichen, die eine differenziertere Aussage ergeben, dafür aber verschiedene Einflüsse, z. B. Chloridtransporte zu den Randbereichen des Probekörpers, vernachlässigen.

Die Ergebnisse aus den Tabellen 16 und 17 sind in den Abbildungen 4, 5 und 6 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei Probe 4, die den höchsten Chloridgehalt besitzt, auch der höchste Grad der Umverteilung der Chloride durch die Kalkbehandlung eingetreten ist. In der äußeren Zone von 0 - 11 mm Tiefe ist ein deutlicher Unterschied im Chloridgehalt zwischen behandeltem und unbehandeltem Beton festzustellen. In diesem Bereich wurde durch fünfmalige Kalkbehandlung der ursprüngliche Chloridgehalt auf nahezu $\frac{1}{3}$ abgesenkt. In größeren Tiefen zeigt sich dagegen eine auffällige Erhöhung des Chloridgehaltes der kalkbehandelten Proben gegenüber dem ursprünglichen Beton.

Hinsichtlich der Chloridverteilung im unbehandelten Beton ist dazu noch anzumerken, daß ein deutlicher Verteilungsgradient zur Oberfläche festzustellen ist, wie dies durch die gewählten Austrocknungsbedingungen beabsichtigt war. Allerdings gelang es nicht, die Verteilung in Ober- und Unterseite gleichartig zu gestalten. Die Oberseite des Betons in der Abbildung links zeigt eine höhere Chloridanreicherung als die Unterseite. Möglicherweise ist diese Erhöhung nicht nur durch den Trocknungsvorgang, sondern bereits beim Betonieren und beim Absondern von Zementschlämme während des Verdichtens aufgetreten.

Die Divergenz der beiden Konzentrationskurven läßt einen quantitativen Bezug in der Weise erkennen, daß die Abminderung des Chloridgehaltes in der Außenzone der Zunahme im Inneren der Fläche nach in der graphischen Darstellung in etwa entspricht. Diese Tatsache wird auch durch die Feststellung unterstützt, daß die absoluten Mengen der Chloridaufnahme durch den Kalk im Vergleich zur Gesamtmenge im Beton äußerst gering sind.

Die Abb. 4, 5 und 6 zeigen weiterhin, daß das Eindringen der Chloride nach Kalkbehandlung sich auf größere Betontiefen erstreckt als üblicherweise erwartet werden konnte. Bei Probe 4 ist bis zu einer Tiefe von etwa 75 mm der Effekt der Umverteilung deutlich sichtbar. Bei der chloridärmeren Probe 2 erstreckt sich dieser Bereich immerhin noch bis in 55 mm Betontiefe, und bei Probe 1 zeigt sich diese Wirkung bis zu 30 mm.

Maßgeblich für diese tiefe Eindringung der Chloride in den Beton ist nicht nur die hohe Porosität der gewählten Betonmischung, sondern auch die geringe Eigenfeuchtigkeit des Betons und die Einwirkungsdauer im abgedeckten Zustand. Diese Versuchsbedingungen entsprechen aber den Angaben über die Durchführung der Kalksanierung; offenbar weil unter diesen Umständen die auffälligsten Chloridabminderungen in der Betonoberfläche festgestellt wurden. Daß damit zugleich eine besonders tiefe Einwanderung der Chloride in den Beton erreicht wurde, ist offenbar bisher bei der Beurteilung der Kalksanierung nicht aufmerksam genug verfolgt worden.

4.4 Oberflächenbehandlung mit hydratisiertem Zement

Nachdem in den vorausgegangenen Versuchen die unzureichende Wirkung des Kalkauftrages zur Entfernung von Chloriden aus Beton festgestellt worden war, sollte versucht werden, durch Verwendung von vermahlenem hydratisiertem Portlandzement eine Verbesserung der adsorptiven Bindung zu erreichen. Hierzu wurde ein aluminatreicher Portlandzement verwendet, der bei vorausgegangenen Versuchen in Form seines Hydrates die höchste Bindungskapazität für Chloride gezeigt hatte. Für die Versuche standen gleichartig hergestellte Probekörper zur Verfügung, deren Chloridgehalt allerdings höher als bei den vorausgegangenen Versuchen lag. Dem Beton war 8 % Natriumchlorid bezogen

auf den Zementanteil über das Anmachwasser zugefügt worden. Die vorhergegangenen Versuche ließen eine wesentliche Bedeutung des Feuchtigkeitstransportes im Beton erwarten. Um eine Wasserabgabe aus dem Adsorptionsmittelauftrag über die Seitenflächen des Betonprobekörpers zu verhindern, wurden diese durch eine zweimalige Epoxidharzbehandlung abgedichtet. Im übrigen wurden die Versuche gleichartig wie unter Abschnitt 4.3 beschrieben durchgeführt.

4.4.1 Behandlung mit hydratisiertem Zement und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge

Der durch Abdichten der Seitenfläche vorbehandelte Probekörper wurde wiederum fünfmal durch Auftrag eines Gemisches aus hydratisiertem Weißzement und Wasser beschichtet. Abweichend zur Kalkbehandlung mußte das Verhältnis aus Zement und Wasser geändert werden, um eine geeignete Konsistenz des Breies zu erhalten. Für jeden Auftrag wurde ein Gemisch aus 220 g Zementhydrat und 140 g Wasser verwendet. Die Einwirkungsdauer betrug wiederum 24 Stunden, wobei während der ersten 8 Stunden ein Verdunstungsschutz durch eine Folie bewirkt wurde. Die aufgetragenen Zementhydratschichten wurden in der beschriebenen Weise getrocknet und analysiert, wobei unter Berücksichtigung der Chloridgehalte des Zements die in jedem Teilauftrag gebundenen Chloridmengen sowie die Summe der insgesamt aufgenommenen Chloride ermittelt wurden. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 18 angegeben. Hierbei zeigt sich, daß gegenüber der Kalkbehandlung auch keine erhöhte Chloridaufnahme erreicht werden konnte, die im Vergleich zum gesamten Chloridgehalt des Betons zur deutlichen Senkung der Gesamtkonzentration führen konnte.

4.4.2 Chloridverteilung im Beton vor und nach Oberflächenbehandlung

Nach Durchführung der Oberflächenbehandlung mit Portlandzementhydrat wurde der Beton in der beschriebenen Weise trocken in Teilproben zersägt, die zur Bestimmung der Chloridverteilung vor und nach Oberflächenbehandlung dienten. Die Ergebnisse der Chloridbestimmungen sind in Tabelle 19 angegeben und in Abb. 7 graphisch dargestellt.

Auch bei der Anwendung von Portlandzementhydrat mit hohem Aluminatgehalt, das gegenüber Kalk ein erhöhtes Bindungsvermögen für Chloride besitzt, konnte durch die Oberflächenbehandlung nur eine äußerst geringe Chloridbindung erzielt werden. Dagegen trat wiederum eine Umverteilung der Chloride im Beton ein. In der äußeren Zone bis 1 cm Tiefe war eine Abminderung des Chloridgehaltes auf etwa die Hälfte zu verzeichnen. In den folgenden Schichten bis etwa 5 cm lag dagegen eine deutliche Erhöhung des Chloridgehaltes vor. Insofern zeigte auch das geänderte Adsorptionsmittel keine grundsätzlich anderen Ergebnisse als der zuvor verwendete Kalk. Ganz offensichtlich wird die Veränderung der Chloridkonzentration über den Betonquerschnitt nicht vom Adsorptionsmittel beeinflusst, sondern von Gesetzmäßigkeiten der Diffusion, insbesondere von Porengröße und deren Verteilung im Beton sowie vom Feuchtigkeitsgradienten über den Betonquerschnitt. Es erscheint daher erfolgversprechender, für folgende Untersuchungen diesen Parametern erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Nach den Ergebnissen der hier beschriebenen Versuche bestehen keine Aussichten, durch ein allgemein anwendbares Adsorptionsverfahren Chloride aus Bauwerksbeton zu entfernen, weil die geschilderten Einflußgrößen für den Erfolg dieser Maßnahmen nicht in der Charakteristik bestimmter Adsorptionsmittel oder Adsorptionsvorgänge, sondern in den Betoneigenschaften selbst und in den Feuchtigkeitsverhältnissen im Beton zu suchen sind.

5. Zusammenfassung

In dem hier durchgeführten Forschungsvorhaben wurde zunächst eine Reihe möglicher Untersuchungsmethoden zur Chloridbestimmung in Beton und zur Ermittlung der Chloridverteilung verglichen. Im Ergebnis zeigte sich, daß für genaue Bestimmungen zur Zeit nur das potentiometrische Verfahren nach Aufschluß des Betons mit Salpetersäure vorgeschlagen werden kann. Dieses Verfahren wurde auch im Rahmen einer Ringanalyse untersucht.

Als Schnellverfahren kann weiterhin die Chloridbestimmung mit Quantab-Teststäbchen empfohlen werden, die auch für den Einsatz an der Baustelle geeignet ist. Auch hierzu liegen vergleichende Untersuchungsergebnisse aus verschiedenen Laboratorien vor.

Die Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenz erscheint als geeignetes Verfahren, wobei allerdings die gesicherten Ergebnisse einer Ringanalyse noch ausstehen. Eine Modifikation der Analysenvorschrift ist noch erforderlich.

Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß die Beurteilung von analytischen Ergebnissen der Chloridbestimmung in Beton immer in Zusammenhang mit dem gewählten Aufschluß- und Analysenverfahren erfolgen muß, da grundsätzlich unterschiedliche Verfahren auch systematisch unterschiedliche Ergebnisse liefern.

Versuche zur Beurteilung des Adsorptionsvorganges verschiedener Adsorbentien gegenüber Chloriden aus wäßrigen Lösungen haben gezeigt, daß nur Anionenaustauscher eine nennenswerte Adsorption herbeiführen. Andere Adsorptionsmittel wie Kalkhydrat, Aktivkohle oder hydratisierter Zementstein zeigen nur eine sehr geringe Adsorptionswirkung gegenüber Chloriden. Bei Zementen kommt zudem eine Überlagerung der Adsorption durch chemische Bindung hinzu.

Aus diesem Grunde wurden auch Versuche angestellt, um die Bindung der Chloride an unterschiedlich zusammengesetzten Zementen und deren Hydraten zu verfolgen. Dabei zeigte sich, daß in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt bereits in kurzen Reaktionszeiträumen bis zu 30 Tagen deutliche Mengen von Chloriden in Zementen und auch an deren Hydraten gebunden werden können. Besonders das Bindevermögen der Zementhydrate ist von Bedeutung für die Praxis, weil in der Regel eine Chlorideinwirkung im Gebrauchszustand auf weitgehend hydratisierte Zemente erfolgt. Daß auch unter diesen Umständen Chloride gebunden werden können, sichert die bisher vorgetragenen Auffassungen über korrosionschemisch unwirksame Chloridgehalte auch bei Einwirkung von Chloriden auf erhärtete Betone.

Zur Beurteilung der nach Brandfällen in größerem Umfange angewendeten Kalksanierung wurden Versuche an chloridhaltigen Betonprobestkörpern durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß zwar in äußeren Betonzone eine Abminderung des ursprünglich vorhandenen Chloridgehaltes erreicht werden kann, daß diese Abminderung aber nicht durch entsprechende Mengen gebundener Chloride im Kalk zustande kommt. Untersuchungen über größere Tiefenbereiche im Betonquerschnitt bestätigten dagegen, daß durch die Kalkbehandlung nur eine Umverteilung des ursprünglichen Konzentrationsprofils in der Weise erfolgte, daß entsprechend einer Abminderung an der Oberfläche eine Konzentrationserhöhung im Inneren des Betons eintrat. Auch bei Anwendung von aluminatreichem Portlandzementhydrat als Adsorptionsmittel, das gegenüber Kalk ein wesentlich höheres Bindungsvermögen für Chloride besitzt, änderten sich diese Verhältnisse nicht. Zwar wurde hier eine geringfügig höhere Chloridbindung verzeichnet, im wesentlichen trat aber auch eine Abminderung des Chlorids an der Außenzone und eine entsprechende Erhöhung im Inneren des Betons auf.

Adsorptionsvorgänge sind Oberflächenreaktionen. Der erhärtete Zementstein stellt im Beton ein System von sehr hoher innerer Oberfläche dar. Es erscheint von vornherein schwierig, Adsorptionsmittel zu finden, die ihrerseits eine noch höhere Affinität gegenüber Chloriden besitzen. Die Aussichten, Sanierungen durch Adsorptions- oder Bindungsvorgänge für Chloride an der Oberfläche betroffener Bauwerke zu erreichen, erscheinen daher gering. Die durchgeführten Versuche bestätigen dies. Offenbar ist die Veränderung der Chloridverteilung innerhalb eines Betonquerschnittes ein Vorgang, der im wesentlichen durch die innere Oberfläche des Betons selbst, seine Porenstruktur und durch die Feuchtigkeitsverhältnisse innerhalb dieses Systems bestimmt wird.

6. Anhang

Tabellen und graphische Darstellungen

Tabelle 1: Ergebnisse der Adsorptionsversuche
zu Abschnitt 3.1

Bezeichnung der NaCl-Lösung	A	B	C	D	E	F	G
Normalität ca.	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,025
Konzentration a Cl ⁻ /100 ml [mmol] nach Titration	101,4	51,24	29,49	20,14	9,77	4,62	2,43
Adsorption an Ionenaustauscher							
Menge Adsorbens ca. 10 g feucht entspricht trocken [g]	3,41	2,62	3,33	3,56	3,94	1,69	1,87
Lösungskonzentration c rücktitriert [mmol]	90,64	46,28	24,97	16,37	7,18	3,84	1,56
Adsorbierte Menge x [mmol]	10,76	4,96	4,52	3,77	2,59	0,77	0,87
Quotient $\frac{x}{m}$	3,16	1,89	1,36	1,06	0,72	0,46	0,47
Adsorption an Calciumhydroxid							
Menge Adsorbens [g]	15,23	15,14	15,03	12,49	15,07	15,31	15,18
Lösungskonzentration c rücktitriert [mmol]	98,56	48,76	27,64	18,77	9,23	4,54	2,43
Adsorbierte Menge x [mmol]	2,84	2,48	1,85	1,37	0,54	0,08	0,004
Quotient $\frac{x}{m}$	0,186	0,164	0,123	0,110	0,036	0,005	0,0003
Adsorption an Aktivkohle							
Menge Adsorbens [g]	11,38	7,00	11,91	9,89	11,25	8,75	11,87
Lösungskonzentration c rücktitriert [mmol]	100,0	50,12	28,18	19,25	9,32	4,27	2,29
Adsorbierte Menge x [mmol]	1,40	1,12	1,31	0,89	0,45	0,35	0,14
Quotient $\frac{x}{m}$	0,123	0,160	0,11	0,09	0,04	0,04	0,013

dazu Abb. 1 und 2

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente zu Abschnitt 3.2

	Portlandzement weiß	Portlandzement HS C ₃ A-frei	Portlandzement PZ 35 F
Glühverlust 1000 °C	2,55	2,59	0,89
Salzsäureunlösliches	0,18	0,51	0,32
Siliciumdioxid (SiO ₂)	21,78	19,86	20,82
Calciumoxid (CaO)	65,64	62,55	63,95
Magnesiumoxid (MgO)	0,56	2,34	1,52
Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)	0,58	5,70	4,21
Titandioxid (TiO ₂)	0,08	0,12	0,07
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	4,38	3,17	3,94
Sulfat (SO ₃)	2,28	2,26	2,93

Tabelle 3: Klinkerzusammensetzung der verwendeten Zemente
berechnet nach Bogue
zu Abschnitt 3.2

Mineral	Portlandzement weiß	Portlandzement HS C ₃ A-frei	Portlandzement PZ 35 F
C ₃ S	64,9	66,8	61,3
C ₂ S	13,5	6,6	13,5
C ₃ A	10,6	-	3,3
C ₄ AF	1,8	15,1	12,8
C ₂ F	-	1,3	-

Tabelle 4: Chloridbindung durch Portlandzemente und deren Hydrate
[M.-% Chlorid/Zement]
zu Abschnitt 3.2

Reaktions- zeit [Tage]	PZ 350 F		PZ weiß		PZ HS	
		hydratisiert		hydratisiert		hydratisiert
1	0,086	0,140	0,238	0,233	0,054	0,141
2	0,211	0,159	0,324	0,252	0,065	0,158
3	0,248	0,171	0,340	0,266	0,116	0,163
4	0,268	0,179	0,351	0,278	0,145	0,169
7	0,307	0,198	0,370	0,284	0,167	0,180
28	0,351	0,282	0,389	0,323	0,296	0,197

dazu Abb. 3

Tabelle 5: Porengehalt des Betons nach DIN 52 102
zu Abschnitt 4.1

	Probe 1 % NaCl	Probe 2 % NaCl	Probe 4 % NaCl
Rohdichte [g/cm³]	2,0830	2,1068	2,0792
Reindichte [g/cm³]	2,6404	2,6417	2,6392
Porosität [Vol.-%]	21,1	20,3	21,2

Tabelle 6: Chloridverteilung in der äußeren Zone des Versuchsbetons zu Abschnitt 4.2.1

Bezeichnung der Probe [% NaCl des Zementgewichtes]	1 %	2 %	4 %
errechneter Chloridgehalt im Beton [% Cl ⁻ des Betons]	0,07406	0,14813	0,29626
ermittelter Chloridgehalt in unterschiedlichen Tiefen [% Cl ⁻ des Betons]			
0 - 0,5 cm	0,1154	0,2222	0,3921
0,5 - 1,0 cm	0,1270	0,2002	0,3602
1,0 - 1,5 cm	0,0897	0,1604	0,2945
1,5 - 2,0 cm	0,0710	0,1422	0,2731
2,0 - 2,5 cm	0,0681	0,1225	0,2495
2,5 - 3,0 cm	0,0630	0,1128	0,2525

Tabelle 7: Kalkauftrag, Kalkmenge und behandelte Flächen zu Abschnitt 4.2.2

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	Auftragsfläche cm ²	Kalkmenge (trocken) pro Auftrag				
		1	2	3	4	5
1,0 %	31,1 x 15	195,9	163,3	155,0	189,1	182,7
2,0 %	34,0 x 15	208,8	167,8	181,8	223,4	217,6
4,0 %	34,5 x 15	194,7	207,1	204,8	244,7	258,8

Tabelle 8: Im Kalk aufgenommene Chloridmenge [M.-%]
bezogen auf den getrockneten Kalk
zu Abschnitt 4.2.2

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	% Cl ⁻ pro Auftrag					% Cl ⁻ Summe
	1	2	3	4	5	
1,0 %	0,0012	0,0026	0,0062	0,0024	0,0005	0,0129
2,0 %	0,0306	0,0105	0,0064	0,0033	0,0033	0,0541
4,0 %	0,0233	0,0113	0,0092	0,0049	0,0028	0,0515

Tabelle 9: Gesamte aufgenommene Chloridmenge im Kalk [g]
zu Abschnitt 4.2.2

Auftrag Nr.	Probe 1 % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]
1	195,9	0,00235	208,8	0,06389	194,7	0,04537
2	163,3	0,00424	167,8	0,01762	207,1	0,02340
3	155,0	0,00961	161,8	0,01164	204,8	0,01864
4	189,1	0,00453	223,4	0,00737	244,7	0,01199
5	182,7	0,00091	217,6	0,00718	258,8	0,00725
Σ		0,03519		0,10770		0,10685

Tabelle 10: Chloridgehalt des Betons vor und nach fünfmaliger Kalkbehandlung
zu Abschnitt 4.2.3

Schicht	Probe 1 % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl
0 - 0,5 cm	0,1154	0,0141	0,2222	0,0236	0,3921	0,0414
0,5 - 1,0 cm	0,1270	0,0337	0,2002	0,0898	0,3602	0,1294
1,0 - 1,5 cm	0,0897	0,0542	0,1604	0,1263	0,2945	0,2046
1,5 - 2,0 cm	0,0710	0,0585	0,1422	0,1380	0,2731	0,2176
2,0 - 2,5 cm	0,0681	0,0551	0,1225	0,1383	0,2495	0,2470
2,5 - 3,0 cm	0,0630	0,0621	0,1128	0,1407	0,2525	0,2583

Tabelle 11: Abminderung des Chloridgehaltes
nach fünfmaliger Kalkbehandlung [g]
zu Abschnitt 4.2.3

Schicht	Probe 1 % NaCl 31,1 x 15 x 0,5 cm ³ ρ = 2,0830 485,86 g	Probe 2 % NaCl 34 x 15 x 0,5 cm ³ ρ = 2,1068 537,23 g	Probe 4 % NaCl 34,5 x 15 x 0,5 cm ρ = 2,0792 537,99 g
0 - 0,5	0,56068	1,06694	1,88673
0,5 - 1,0	0,45331	0,59310	1,24168
1,0 - 1,5	0,17248	0,12732	0,48365
1,5 - 2,0	0,06073	0,02256	0,29858
2,0 - 2,5	0,06316	+))	0,01345
2,5 - 3,0	0,00437	+))	+))
Σ	1,31473	1,80992	3,92409

+) Zunahme des Chloridgehaltes

Tabelle 12: Gegenüberstellung

Abnahme des Chloridgehaltes im Beton
gebundenes Chlorid im Kalk

zu Abschnitt 4.2.4

	Abnahme Chlorid- gehalt im Beton [g]	Aufnahme Chlorid im Kalk [g]
Probe 1 % NaCl	1,3147	0,0352
Probe 2 % NaCl	1,8099	0,1077
Probe 4 % NaCl	3,9241	0,1069

Tabelle 13: Kalkauftrag, Kalkmenge und behandelte Flächen

2. Versuchsreihe

zu Abschnitt 4.3.2

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	Auftrags- fläche cm ²	Kalkmenge (trocken) pro Auftrag				
		1	2	3	4	5
1,0 %	35 x 15	210,6	166,4	225,9	176,4	198,9
2,0 %	35 x 15	215,5	193,3	200,8	213,9	205,2
4,0 %	35 x 15	224,0	183,6	211,0	199,8	233,7

Tabelle 14: Im Kalk aufgenommene Chloridmenge [M.-%]
bezogen auf den getrockneten Kalk
zu Abschnitt 4.3.2

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	% Cl ⁻ pro Auftrag					% Cl ⁻ Summe
	1	2	3	4	5	
1,0 %	0,0013	0,0044	0,0040	-0,0010 [*]	-0,0029 [*]	0,0058
2,0 %	0,0102	0,0083	0,0093	-0,0033 [*]	-0,0029 [*]	0,0216
4,0 %	0,0229	0,0213	0,0193	0,0028	-0,0004 [*]	0,0667

* Abminderung des Chloridgehaltes des Kalkes
gegenüber dem Blindwert

Tabelle 15: Gesamte aufgenommene Chloridmenge im Kalk [g]
2. Versuchsserie
zu Abschnitt 4.3.2

Auftrag Nr.	Probe 1 % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]
1	210,6	0,00274	215,5	0,02198	224,0	0,05130
2	166,4	0,00732	193,3	0,01604	183,6	0,03911
3	225,9	0,00904	200,8	0,01867	211,0	0,04072
4	176,4	-0,00176 [*]	213,9	-0,00706 [*]	199,8	0,00559
5	198,9	-0,00577 [*]	205,2	-0,00595 [*]	233,7	-0,00093 [*]

* Abminderung des Chloridgehaltes des Kalkes
gegenüber dem Blindwert

Tabelle 16: Chloridgehalt des Betons nach fünfmaliger Kalkbehandlung [M.-% Cl^-]

2. Versuchsserie

zu Abschnitt 4.3.3

Schicht cm	Probe 1 % NaCl	Probe 2 % NaCl	Probe 4 % NaCl
0 - 1,1	0,0587	0,0890	0,1379
1,1 - 2,2	0,0806	0,1509	0,2761
2,2 - 3,3	0,0646	0,1370	0,2816
3,3 - 4,4	0,0672	0,1267	0,2672
4,4 - 5,5	0,0659	0,1271	0,2481
5,5 - 6,6	0,0592	0,1153	0,2401
6,6 - 7,7	0,0613	0,1208	0,2281
7,7 - 8,8	0,0616	0,1171	0,2480
8,8 - 10	0,0590	0,1091	0,2749

Tabelle 17: Chloridgehalt des Betons vor Kalkbehandlung [M.-%]
Verteilung über den Gesamtquerschnitt

zu Abschnitt 4.3.4

Schicht [cm]	Probe 1 % NaCl	Probe 2 % NaCl	Probe 4 % NaCl
0 - 1,1	0,0854	0,1744	0,3063
1,1 - 2,2	0,0681	0,1326	0,2630
2,2 - 3,3	0,0665	0,1229	0,2343
3,3 - 4,4	0,0633	0,1197	0,2307
4,4 - 5,5	0,0599	0,1237	0,2174
5,5 - 6,6	0,0618	0,1167	0,2213
6,6 - 7,7	0,0595	0,1242	0,2215
7,7 - 8,8	0,0624	0,1221	0,2453
8,8 - Rest	0,0656	0,1327	0,2592

dazu Abb. 4, 5 und 6

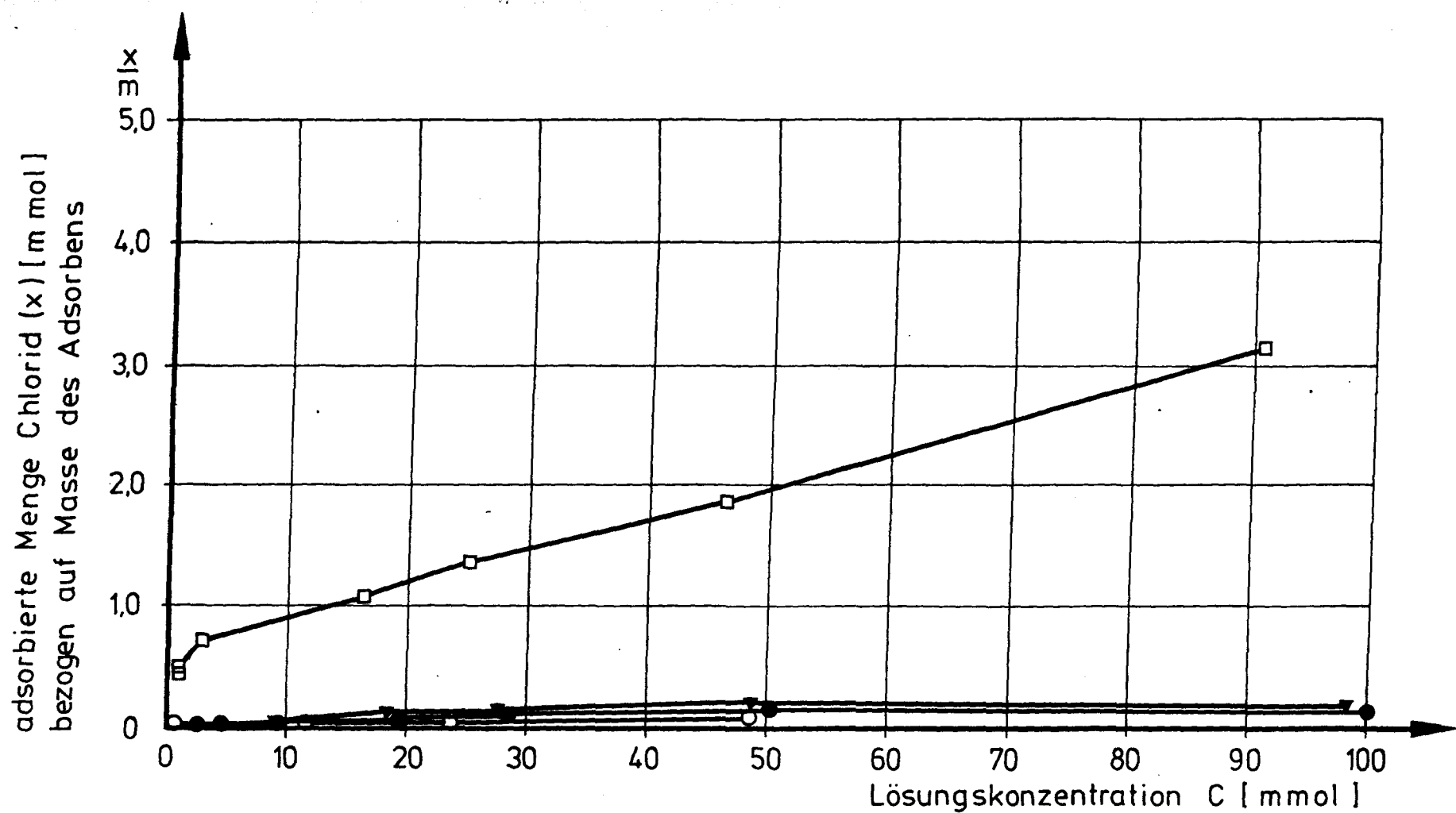
Tabelle 18: Oberflächenbehandlung mit Zementhydrat (PZ weiß)
Zementhydratmenge, Auftragsflächen, gebundene Chloridmenge
zu Abschnitt 4.4.1

	Arbeitsgang				
	1	2	3	4	5
Auftragsfläche	15 x 35 cm ²				
Zementhydrat (trocken) pro Auftrag [g]	194,4	195,0	209,6	198,2	201,6
gebundene Chloridmenge [M.-%]	0,0244	0,0065	0,0046	0,0032	0,0011
gebundene Chloridmenge [g]	0,04743	0,01268	0,00964	0,00634	0,00222
					Σ 0,07831 g Cl

Tabelle 19: Chloridgehalt des Betons vor und nach fünfmaliger
Behandlung mit Zementhydrat
zu Abschnitt 4.4.2

Schicht [cm]	Gew.-% Cl ⁻	
	nach Kalkbehandlung	vor Kalkbehandlung
0 - 1,1	0,2984	0,6000
1,1 - 2,2	0,5680	0,5730
2,2 - 3,3	0,5712	0,4616
3,3 - 4,4	0,5002	0,4435
4,4 - 5,5	0,4574	0,4423
5,5 - 6,6	0,4610	0,4679
6,6 - 7,7	0,4655	0,4509
7,7 - 8,8	0,5472	0,5341

dazu Abb. 7



Adsorptionsisothermen für Chloride aus wässrigen Lösungen

Adsorbentien □—□ Ionenaustauscher
 ▼—▼ Calciumhydroxid
 ●—● Aktivkohle
 ○—○ Portlandzementhydrat

Abb. 1

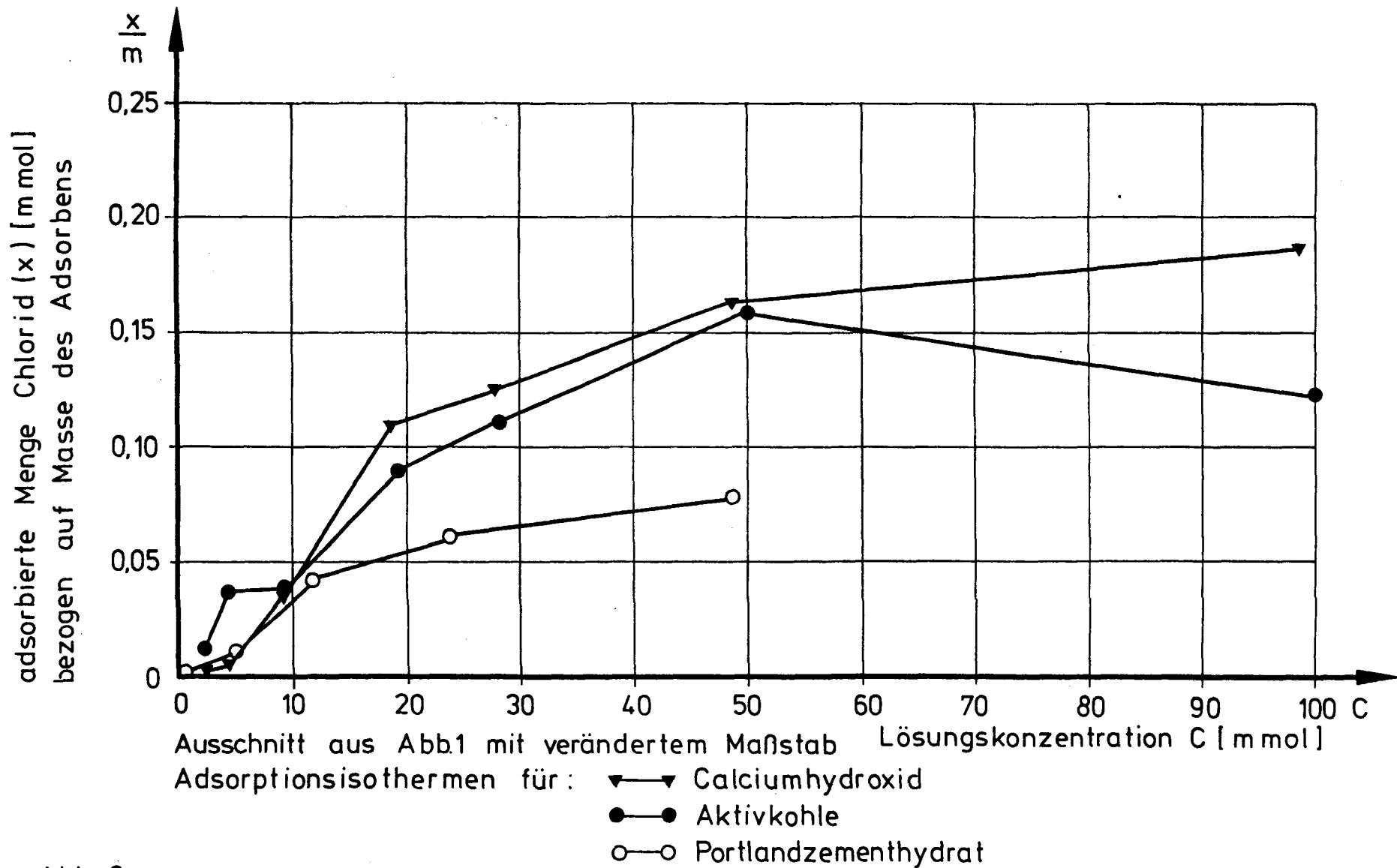


Abb. 2

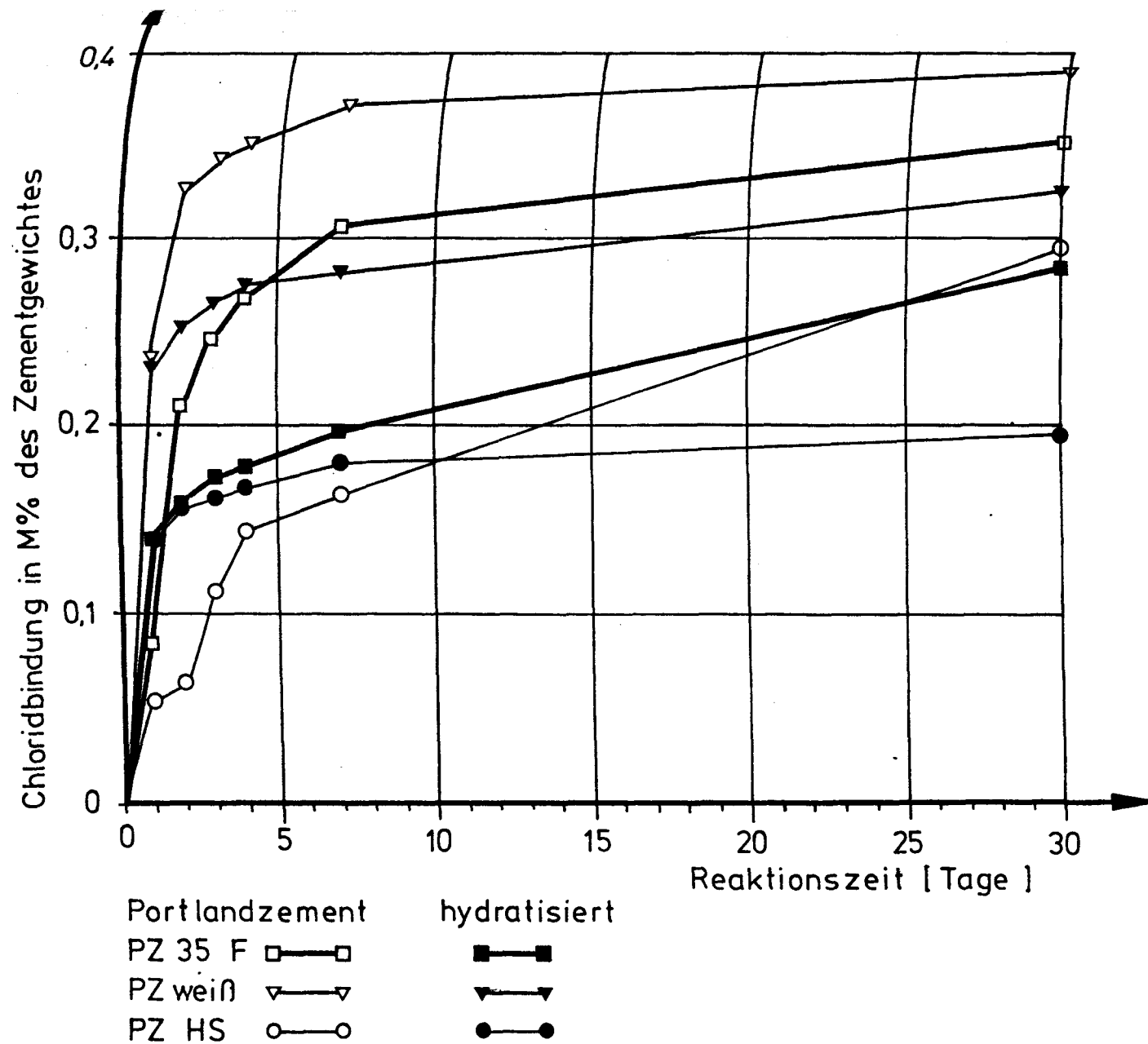


Abb. 3

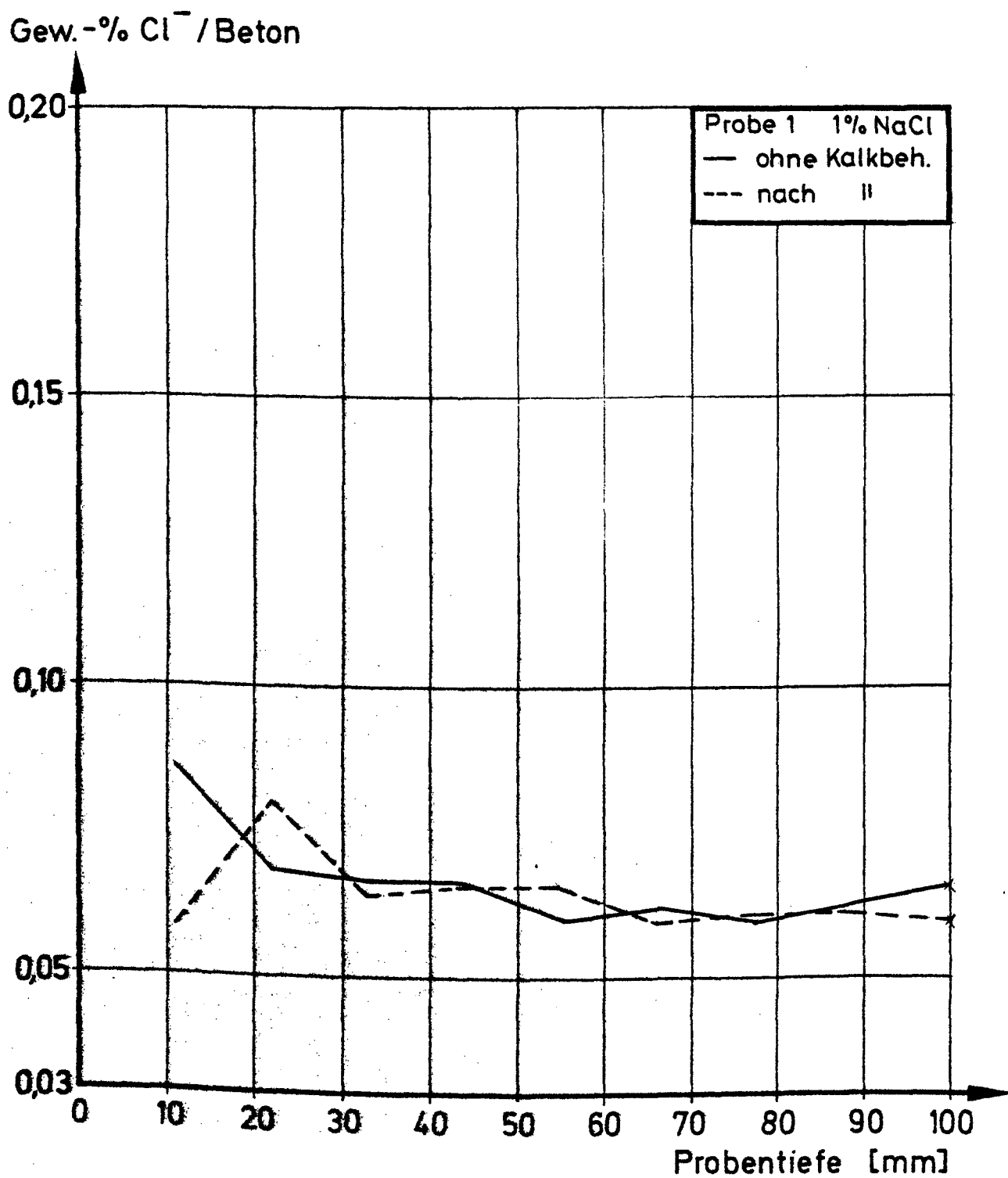


Abb.4 Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

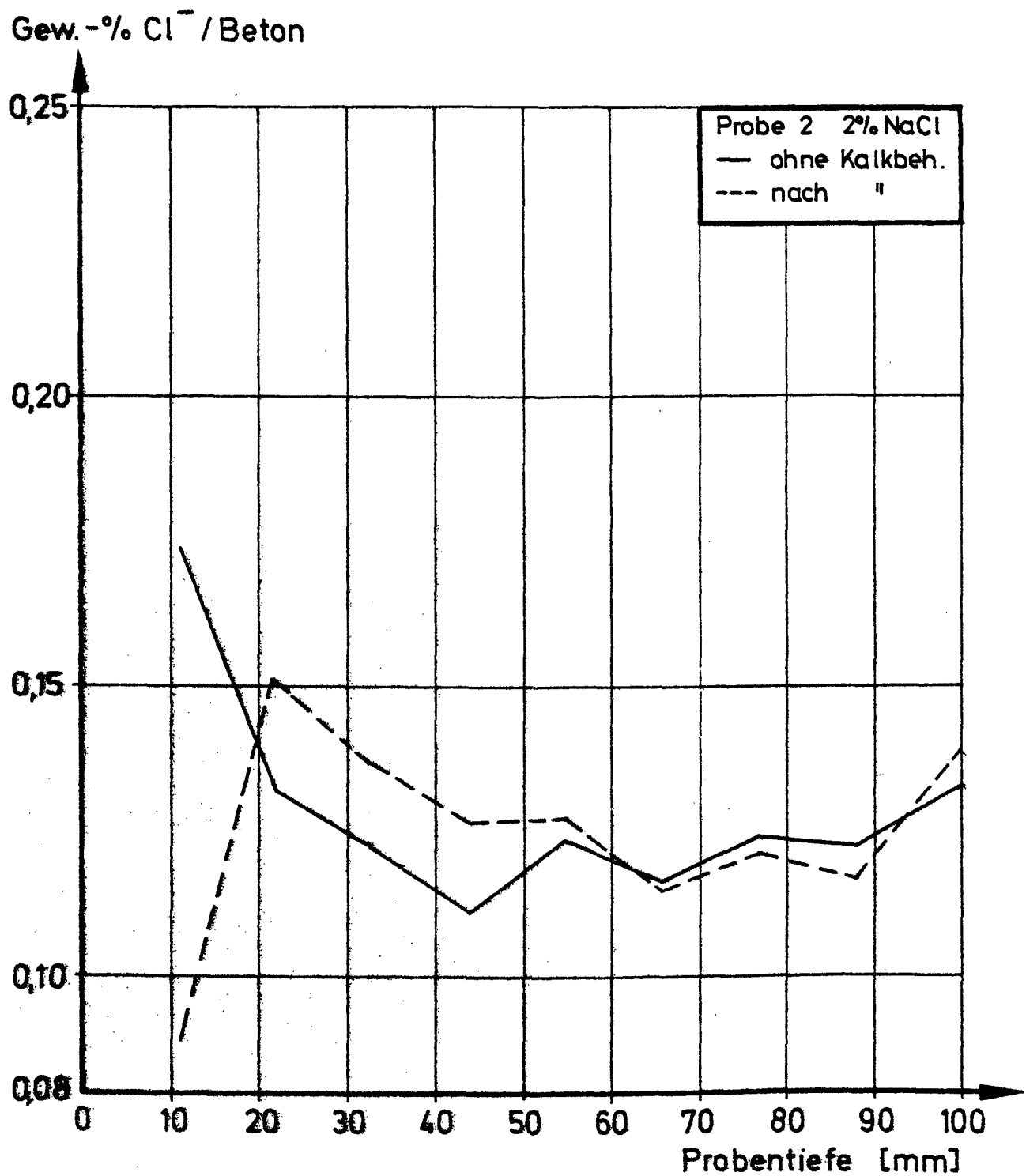


Abb.5 Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

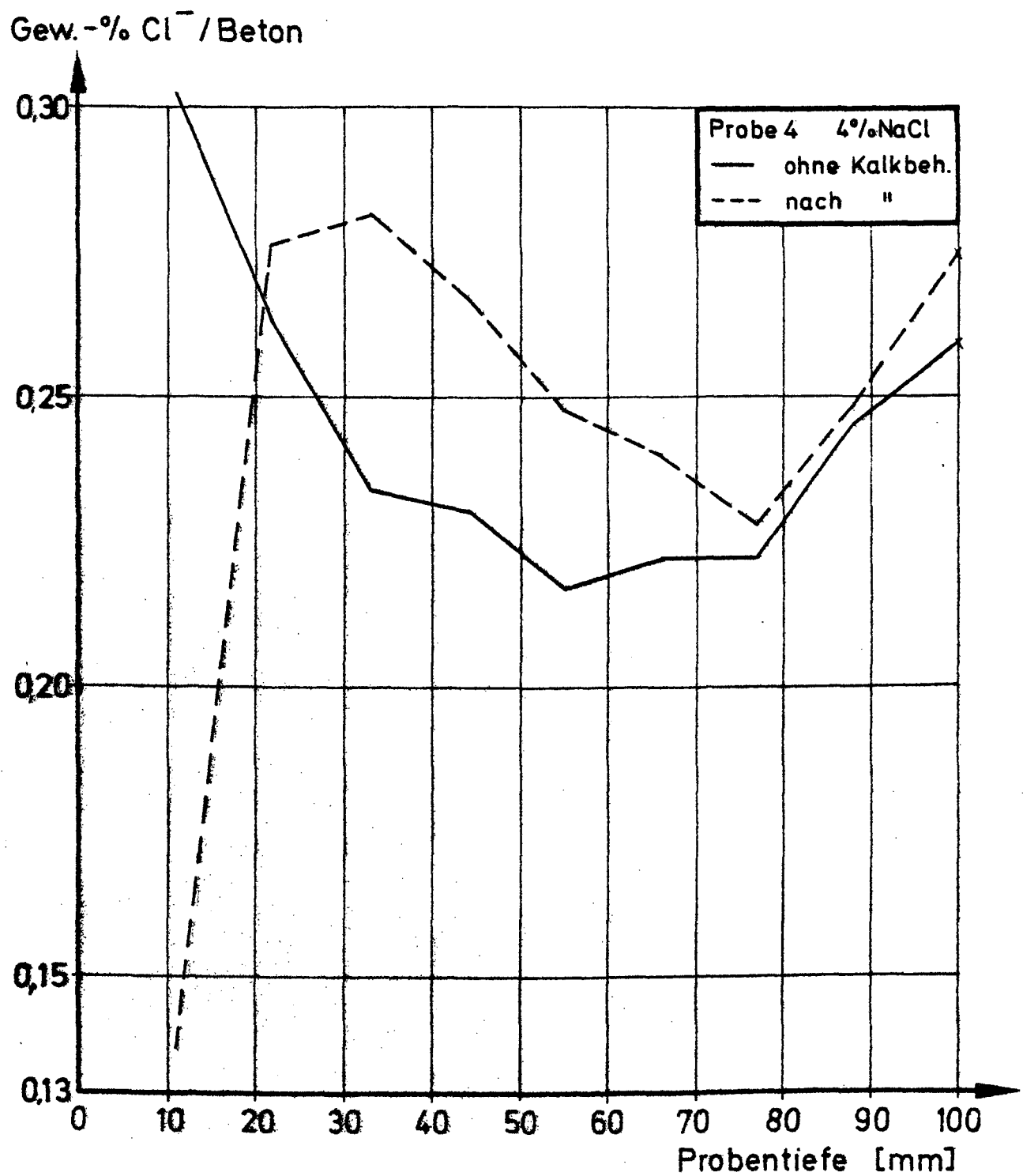


Abb. 6 Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

Gew.-% Cl^- / Beton

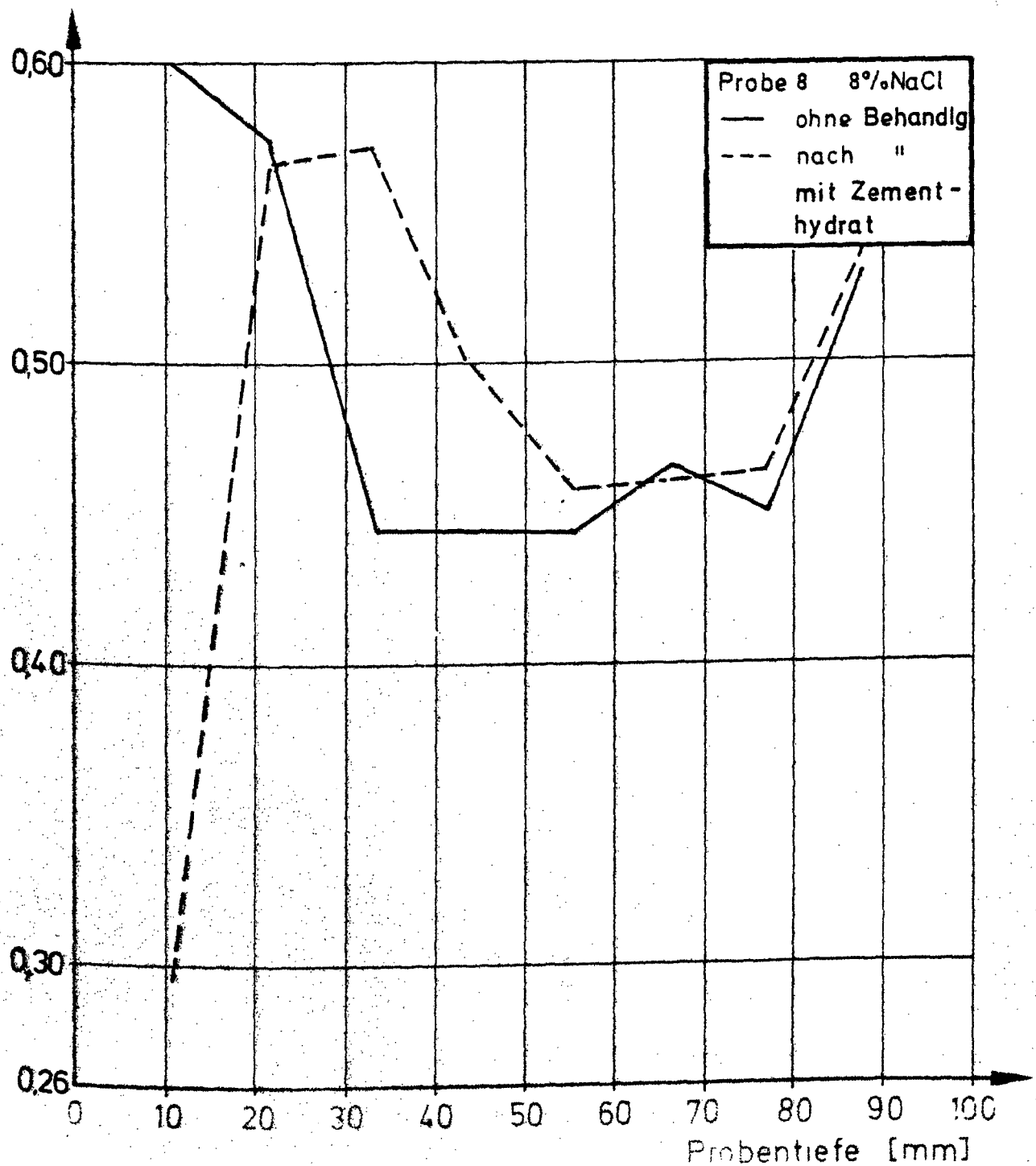


Abb. 7 Chloridverteilung vor und nach
Behandlung mit Zementhydrat (PZ weiß)

